

Nano-Carbon-Fullerene (NCF), Verfahren zur Herstellung von NCF und Verwendung von NCF in Form von Nano-Compounds

[1] Die Erfindung betrifft Nano-Carbon-Fullerene (NCF), Herstellungsverfahren für NCF und die Verwendung von NCF in Form von Nano- Compounds. NCF sind eine neue Familie von Nano-5 Materialien, genauer von Kohlenstoff-Hybriden.

[2] Aus dem Stand der Technik sind eine Vielzahl von laborativen, chemischen und physikalischen Verfahren zur Erzeugung fullerenartiger Strukturen unterschiedlicher Modifikationen bekannt, so beispielsweise von Kohlenstoff-Modifikationen über Verbrennungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Verbindungen (vgl. Kronto et. al., Nature 1985, 318; Harris, European Microscopy, Sept. 1994, 13).

10 [3] Weiterhin wurden Stoffe vorgestellt, welche kondensierte Strukturen enthalten, die aus Kohlenstoff mit diamantartigen und nicht-diamantartigen Modifikationen bestehen, bei welchen die kristallinen und Röntgen-amorphen Kohlenstoffphasen kompakte Sphäroide mit Durchmesserwerten von etwa 7 nm sowie Tubes mit einem Durchmesser von etwa 10 nm enthalten (vgl. Jonan Notura & Razuro Kavamura, Carbon 1984, Ausg. 22, N2, S.189ff; Van Triel & Mand Ree, F. H. J. Appl. Phys.1987, Ausg. 62, S. 15 1761-1767; Roy Greiner et. al., Nature 1988, Ausg. 333 vom 2. Juni 1988, S. 440-442).

[4] Die Röntgenogramme der nicht-diamantartigen Kohlenstoffmodifikation werden dabei durch Abstände der Zwischenebenen in Größenordnungen von 0,35 nm bei Reflexionen (002) charakterisiert, die für reine amorphe oder stochastisch desorientierte Formen des Graphit typisch sind und auf einen fullerenartigen Strukturaufbau hinweisen.

20 [5] Die Kristall-Phase des Kohlenstoff stellt sich dabei als kompakte Sphäroide mit einem Durchmesser von etwa 7 nm mit großen Oberflächenwerten dar. Elektronenfraktometrische Untersuchungen liefern folgende Reflexionswerte in den Zwischenebenen:  $d = 0,2058; 0,1266; 0,1075; 0,8840$  und  $0,636$  nm, welche den Flächenreflexionswerten der kubischen Kristallmodifikation des Kohlenstoff bei (111), (220), (400) und (440) entsprechen.

25 [6] Gleichfalls sind Verfahren zur Herstellung ähnlicher Stoffe aus Reaktionsprodukten von hoch-energetischen Verbindungen bekannt, die in Inertgasmedien bei atmosphärischem Druck zur Reaktion gebracht werden (vgl. Jonan Notura & Razuro Kavamura, Carbon, 1984, Ausg. 22, N2, S. 189ff; Van Triel, Mand Ree, F. H. J. Appl. Phys. 1987, Ausg. 62, S. 1761-1767; Roy Greiner et. al., Nature, 1988 Ausg. 333 vom 2. Juni 1988, S. 440-442).

BEST AVAILABLE COPY

[7] Die beschriebenen Regime finden jedoch als industrielle Verfahren keine entsprechende Anwendung und sind derzeit nur im Labormaßstab praktikabel.

[8] Weiter sind hochkonstruierte Kohlenstoffmodifikationen bekannt, die aus folgenden Massenverhältnissen (Massen-%) bestehen: Kohlenstoff (84,0 bis 89,0), Wasserstoff (0,3 bis 1,1), Stickstoff (3,1 bis 4,3), Sauerstoff (2,0 bis 7,1) sowie nichtverbrennbare Beimengungen (bis 0,5) und mit Kohlenstoff in kubischer Modifikation (30,0 bis 75,0), Röntgen-amorphe Kohlenstoffphase (10,0 bis 15,0), wobei die Oberfläche dieser Stoffe mit Methyl-, Karboxyl-, Chinon-, Lakton-, Aldehyd-, und Ester-Gruppen, etc. besetzt ist (vgl. Patentliteratur RU Nr. 2041165 MPK6 SO1V 31/06, veröffentl. BI. Nr. 22, 09.08.95; WO 00/78674 A1; WO 02/07871 A2).

10 [9] Gleichermassen ist ein Verfahren (vgl. DE 199 55 971) zur Herstellung von Kohlestoff-Modifikationen mit fullerenartigen Dotierungen (Cluster) bekannt, bei dem reaktive Umsetzungen von energiereichen organischen Verbindungen mit negativer Sauerstoffbilanz in geschlossenen Volumina (Reaktionsgefäß) sowie in einer Inertgasatmosphäre bei nachfolgender Abkühlung der Reaktionsprodukte mit Geschwindigkeiten von 200 – 6000 Kelvin/min stattfindet. Die so erzeugten Kohlenstoff-Modifikationen zeigen folgenden Cluster-Aufbau: Im Zentrum des Clusters ist ein Kern positioniert, der aus einer kubischen Kristall-Phase besteht, um den sich eine röntgenamorphe Kohlenstoffphase gruppieren, die wiederum in eine kristalline Kohlenstoffphase übergeht. Auf der Oberfläche der kristallinen Kohlenstoffphase befinden sich dabei chemische Restgruppen. Die erzeugten Verhältnisse zwischen den einzelnen Phasen des Kohlenstoffs und den angelagerten chemischen Gruppen auf der Oberfläche ermöglichen die Anwendung dieses Materials als Komponente von hocheffektiven Verbundwerkstoffen, vor allem in der Funktion als Additiv zur Verbesserung der physikalisch-mechanischen Anwendungscharakteristika von Kunststoffen. Die Zugabe von beispielsweise 1 bis 3 % dieses Materials in hochgefüllte Elastomere führt zur Verbesserung des Abtriebverhaltens um das 1,2- bis 1,4-fache, bei schwachgefüllten Mischungen um das 2,0- bis 5,0-fache.

15 [10] Der vorliegenden Erfahrung liegt die Aufgabe zu Grunde, die Kristallstruktur der kubischen Kohlenstoff-Modifikationen so anzupassen, dass die Oberflächenatome einen erheblichen Anteil der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome ausmachen, und mechanisch stabile Cluster-Komplexe – ähnlich zu polykristallinen Strukturen – in Form von „sphärischem Carbonit“ zu formieren. Die Erfahrung geht davon aus, dass die fullerenen Cluster-Molekularstruktur bereits bekannter Stoffe deutlich besser gestaltet und 20 derart modifiziert werden kann, dass erweiterte Anwendungsmöglichkeiten im industriellen Bereich erschlossen werden.

25 [10] Der vorliegenden Erfahrung liegt die Aufgabe zu Grunde, die Kristallstruktur der kubischen Kohlenstoff-Modifikationen so anzupassen, dass die Oberflächenatome einen erheblichen Anteil der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome ausmachen, und mechanisch stabile Cluster-Komplexe – ähnlich zu polykristallinen Strukturen – in Form von „sphärischem Carbonit“ zu formieren. Die Erfahrung geht davon aus, dass die fullerenen Cluster-Molekularstruktur bereits bekannter Stoffe deutlich besser gestaltet und 30 derart modifiziert werden kann, dass erweiterte Anwendungsmöglichkeiten im industriellen Bereich erschlossen werden.

[11] Nach einem Aspekt der Erfindung löst diese Aufgabe eine nano-partikuläre Kohlenstoff-Struktur, welche Kohlenstoff in hexagonaler und kubischer Modifikation sowie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und unverbrennbare Beimengungen enthält, wobei diese nano-partikuläre, fullere Formationen aufweisen und stabilisiert sind.

5 [12] Eine dermaßen hergestellte Kohlenstoff-Struktur kann ein poröses Volumen und ausgeprägte Adsorptionspotentiale besitzen. Die zu seiner Herstellung verwendeten Elemente werden im Herstellungsverfahren bevorzugt mittels chemisch-dynamischer Umsetzung von organischen Energieträgern mit negativer Sauerstoffbilanz in einem geschlossenen Volumen mit Inertgasatmosphäre unter einem atomaren Wasserstoffplasma bei nachfolgender Abkühlung der Reaktionsprodukte aufbereitet und stabilisiert. Das 10 vorgeschlagene Material liegt in der Regel als ein Pulver mit dunkelgrauer Farbe vor, dessen spezifisches Gewicht etwa 2,3 bis 3,0 g/cm<sup>3</sup> beträgt, was dem Wert von 65 bis 85 % des spezifischen Gewichts einer kubischen Kohlenstoffstruktur entspricht. Die Röntgenphasenanalyse fixiert idealerweise einen einzigen Phasen-Peak, nämlich denjenigen der kubischen Modifikation des Kohlenstoffs (Diamant).

15 [13] Die Mikroelektronogramme des erfindungsgemäßen Materials unterscheiden sich dabei von denen des bei der dynamischen Synthese erzeugten ultradispersen Nano-Diamantsystems durch eine verbreiterte Linie (111), aber auch durch die Anwesenheit gut entwickelter lokaler Reflexe, was zeigt, dass der geometrische Aufbau der Kristalle durch spezifische und neue Charakteristika bestimmt wird.

20 [14] Das Streumuster der Röntgenstrahlen verweist darauf, dass die Zentral-Kristalle der kubischen Gitterphase von einer Hülle (Käfig) aus Kohlenstoffatomen umgeben sind, die aus einer regelmäßigen Anordnung von Fünf- und Sechsecken besteht und der räumlichen Struktur eines „Bucky-Ball“, d. h. einer Fulleren-Morphologie, entspricht (vgl. in Figur 1: nanometrische Diamantstruktur in hell, Fullere-„caps“ in dunkel).

25 [15] Nach den Vorschlägen der Erfindung kann bei der Erzeugung des Kohlenstoffs mit kubischer Kristall-Modifikation durch chemische Umsetzung von hochenergetischen Verbindungen ein nanopartikuläres Stoffsystem erhalten werden, welches Teilchengrößen von 5 bis 10 nm, spezifische Oberflächenwerte von bis zu 700 m<sup>2</sup>/g und höchste Adsorptionspotentiale, in Bereichen bis zu 500 oder sogar 700 J/g, sowie primäre und sekundäre Poren mit fullerenem Strukturen aufweist.

30 [16] Das Absorptionsspektrum der vorliegenden Fulleren-Materialien weist im Gegensatz zu natürlichen und synthetischen Kohlenstoff-Strukturen mit kubischer Kristallphase (Diamant) eine Reihe von spezifischen Besonderheiten auf, wobei die Monokristalle farblos erscheinen können. Die charakteristische Graufärbung der Cluster ist auf diffuse Lichtstreuung und -reflexion zurückzuführen. Optische Ani-

sotropie liegt idealerweise nicht vor. Die elektronische Struktur der vorliegenden Fullerene weist darauf hin, dass diese unabhängig von der Kristallitgröße Licht einer bestimmten Wellenlänge aussenden können. Nano-Kristalle aus herkömmlichen Halbleitermaterialien hingegen zeigen in der Regel eine gravierende Änderung in der Farbe des von ihnen ausgesandten Lichts, wenn ihr Durchmesser im Bereich von nur 5 wenigen Nanometern verändert wird.

[17] Der Brechungsindex (refraktion index) kann in Bereichen von bis zu über 2,55 und damit erheblich höher liegen als der Wert von entsprechend vergleichbaren Strukturen.

[18] Die Absorptionsgrenzen der fullerenen Materialien (NCF) im UV-Bereich liegen idealerweise in der Bandbreite von 220 bis über 300 nm sowie im nahen IR-Bereich bis über etwa 2810 cm.

10 [19] Die Materialteilchen und Cluster besitzen bevorzugt ogivale Formen, auf deren innerer und äußerer Oberfläche sich offene Poren lokalisieren können. Die durch BET ermittelten Abmaße der offenen Poren betragen bevorzugt 12 bis 100 Å, wobei die Volumenadsorption Werte bis zu 700 J/g erreichen kann.

15 [20] Die thermische Behandlung der NCF im Vakuum oder in Inertgas-atmosphäre (Argon) liefert nach einem weiteren Aspekt der Erfindung Fullerene-Shells („OLC“ bzw. „onion-like carbons“), wobei etwa 1800 bis 2000 Kohlenstoffatome containerartig einen Nanokern mit kubischer Kristallstruktur und 900 bis 1000 Oberflächenatomen umfassen.

20 [21] Figur 2 zeigt ausgewählte TEM-Aufnahmen von NCF-Shells (Vakuum; a: 1415 K; b: 1600 K; c: 1800 K; d: 2150 K). NCF-Clusterverbunde im trockenen und pulverförmigen Zustand sind in Figur 3 dargestellt.

25 [22] Grundlage für die Anwendung von NCF-Materialien sowie für die multifunktionale Kombination der NCF-Systeme mit anderen nano-partikulären Werkstoffen, vorrangig mit metallischen, metalloxidischen, oxidischen, mineralischen, organischen und anderen Stoffgruppen, bilden Technologien für die spezielle Oberflächen-Modifizierung der nano-partikulären Systeme sowie für die Herstellung von stabilen Nano-Compounds und für ein optimales Enabling in entsprechende Makrostrukturen (organische bzw. anorganische Matrices etc.).

30 [23] Zur Lösung der Aufgabe war es erforderlich, die komplexe Dynamik der NCF-Systeme in Kombination mit anderen multifunktionalen Nano-Partikeln zu charakterisieren, die Wechselwirkungskräfte zwischen den Nano-Partikeln (v. d. Waals-Haftkräfte, Masse, Form, Partikelgröße u. a.) zu erfassen, die Produktzustände zwischen Vereinzelung, Dispergierung und Agglomeration sowie die Abhängigkeiten

von ZETA-Potential und Leitfähigkeit zu bestimmen, optimale Dispergierungsschritte (Methodik, Intensität, Zeitdauer) sowie adaptierte technologische Hilfs- und Betriebsmittel (Medien, Stabilisatoren) einzusetzen und Verfahren zur Modifizierung der Nano-Partikeloberflächen aufzubauen und umzusetzen.

[24] Ausschlaggebender Prozess für die Lösung der Aufgabe sind die gezielte Anwendung von Technologien für die chemische und physikalische Modifizierung von Oberflächen nano-partikulärer Werkstoffe in Abhängigkeit ihrer spezifischen energetischen Oberflächen-Charakteristika (spezifische Oberfläche, Adsorptions- und ZETA-Potential) sowie die gezielte Beeinflussung bzw. Gestaltung der hydrophoben bzw. hydrophilien Balance.

[25] Aspekte der vorliegenden Erfindung führen zu stabilen multifunktionalen Nano-Verbundcompounds mit basierten, wässrigen und organischen Träger-Matrizes sowie mit ausgewählten Polymeren, Monomeren und Oligomeren.

[26] Figur 4 zeigt ein bevorzugtes technologisches Grundschema mit adaptierten Produktapplikationen wie beispielsweise: Hochleistungssysteme (Suspensionen, Pasten) als nano-compoundierte Fertigprodukte für das ultra-präzise Polieren (UPP, CMP, MRP) von Oberflächen, vorrangig von Leistungsoptiken, Halbleiterelementen der Leiterelektronik und super-harten kristallinen Sonderwerkstoffen; Außerdem Produkte auf organischer Basis mit multivalent verbesserten Eigenschaften (Kunststoffe, Lacke, Coatings, Öle, Fette, Wachse, elektrochemische/galvanische Beschichtungen etc.) wie insbesondere in Bezug auf mechanische tribologische und chemische Charakteristika, optische Kenn- und Leistungsparameter, antimikrobielle und easy-to-clean-Eigenschaften; Darüber hinaus beispielsweise Adsorbentien, Getter-Speicher, Filter, Katalyse- und Wirkstoffträger u.a.

[27] In Figur 5 sind ausgewählte NCF-Nanocompounds (in 1000-facher Vergrößerung) auf wässriger, polymerer und oligomerer Basis dargestellt.

[28] Weitere Vorteile der bisher beschriebenen Aspekte der Erfindung sowie weitere Aspekte der Erfindung werden nachfolgend anhand von sechs Beispielen verdeutlicht.

## Beispiel 1

## Industrielle Herstellung von Nano-Carbon-Fullerenen (NCF) mit vorwiegend quasi-monokristalliner Morphologie

[29] Eine Stoffkombination von organischen Energieträgern, vorrangig Gemische von C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (Sauerstoffwert: -73,9 %) und Cyclotrimethylentrinitramin (Sauerstoffwert: -21,6 %) wird mit einer Masse von 15 kg in einer Enklaven-Kammer mit einem freien Raumvolumen von 100 m<sup>3</sup> mit negativer Sauerstoff-Bilanz zur chemischen Umsetzung gebracht.

[30] Die Reaktionskammer besteht bei dieser Synthesetechnologie aus drei horizontal und axial angeordneten Zylindern, wobei der Zentralzylinder feststehend ausgelegt ist. Die beiden Seitenzylinder sind mittels Elektroantrieb axial verschiebbar und gewährleisten die Beschickung des Zentralzylinders mit dem Energieträger sowie die Installation des Initial- und Kühlsystems.

[31] Die chemische Reaktion erfolgt gesteuert im Stoßwellen-Gegenlauf (P>7,26 x 10<sup>5</sup> bar) in Inertgasatmosphäre (<1 bar) unter Anwesenheit eines atomaren Wasserstoff-Plasmas. Nach Reaktionsverlauf erfolgt die Ausspülung des Synthesegutes unter Wasserdruck sowie seine Einleitung in ein systemintegriertes Sammelreservoir. Die nachgeschaltete Reinigung der NCF-Systeme wird auf chemischem Wege durchgeführt.

[32] Technologische und erfindungsspezifische Charakteristika hierbei sind insbesondere wie folgt:

[33] Erzeugung hochreiner nano-partikulärer Kohlenstoffstrukturen in kondensiertem Aggregatzustand mittels chemischer Umwandlung von erfindungsgemäß eingesetzten, kombinierten, festen, flüssigen und hybriden, hochenergetischen Kohlenstoff-Spenderverbindungen mit negativer Sauerstoffbilanz.

[34] Erreicht wird zunächst eine Formierung der kurzzeit-physikalischen Umbildung der hexagonalen Kohlenstoff-Kristallgitter-Struktur in die kubische (Diamantgitter) sowie die fullerene Raumgitter-Struktur („Käfig“-Struktur mit >> C<sub>240</sub>) nach dem Martensit-Mechanismus durch: Realisierung einer topologischen Temperatur-Plattform von 3000 bis 4500 °C; Umsetzung eines lokalen Druckniveaus von mindestens 4,5 GPa; Formierung dynamischer gegenläufiger Stoßwellen in Bereichen von mehr als 100000 atm sowie Begrenzung der kurzzeit-physikalischen Reaktionszeit der chemischen Umsetzung auf höchstens 7,5 x 10<sup>-6</sup> s. Zudem wird eine Verhinderung der Regraphitisierung der erzeugten Fullerene-Strukturen durch Formierung eines atomaren Wasserstoff-Plasmas für den Zeitraum des chemischen Reaktionsverlaufes erreicht.

[35] Die wesentlichsten Eigenschaften und Charakteristika der NCF und die damit in Verbindung stehenden innovations- und Applikationspotentiale zeigt Figur 6.

[36] In Figur 7 sind NCF optisch mittels TEM dargestellt. Die Figuren 8/1 bis 8/6 zeigen ein bevorzugtes technologisches Fluss-Schema des Syntheseprozesses.

5

### Beispiel 2

#### Industrielle Herstellung von Nano-Carbon-Fullerenen polykristalliner morphologischer Struktur (Poly-NCF, PNCF)

[37] In einem nachgeschalteten technologischen Verfahrensschritt werden nach einem Aspekt der 10 Erfindung NCF mit vorwiegend quasi-monokristalliner Morphologie mit Hilfe eines CVD (Chemical Vapour Deposition)-gestützten Sinterprozesses in einem speziellen Hochdruck-Vakuumsystem bei Drücken von 8,0 bis 10,5 GPa und Temperaturen von 1000 bis 1500°C mit nachfolgender mechanischer Zerkleinerung, chemischer Aufarbeitung und entsprechender Korngrößen-Klassierung in poly-strukturierte NCF formiert.

15 [38] Technologische und erfindungs-spezifische Charakteristika sind hierbei wie folgt:

[39] Zunächst erfolgt eine Realisierung des Diffusionsprozesses eines kohlenstoffartigen Trägergases, bevorzugt von Methan, in das Raumporen-System der NCF-Strukturen.

[40] Außerdem erfolgt eine Formierung der  $sp^3$ -Hybridisation unter folgenden Bildungsparametern: 20 Massengeschwindigkeit in  $g/cm^2/s$  nach dem Berechnungsterm  $537,4 \exp [-2,68 \times 10^5 / RT] \times CRT/16$ ; Lineare Geschwindigkeit in  $m/s$  nach dem Berechnungsterm  $2,67 \exp [-2,68 \times 10^5 / RT] \times CRT/16$ , worin R die Universelle Gaskonstante, C die Kohlenstoff-Konzentration in der Gasphase in  $g/cm^3$  und T die Temperatur in K bedeuten.

[41] Figur 9 zeigt die TEM-Aufnahme von poly-strukturierten NCF in Körnungsgrößen von 2,0 bis 5,5  $\mu m$ . In Figur 10 ist eine bevorzugte Produktionstechnologie schematisch dargestellt.

25

### Beispiel 3

Herstellung und Verwendung von mit Nano-Partikeln kombinierten multi-funktionalen NCF-Compounds  
zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Lacken (Coatings) am Beispiel des 2K-PUR-Matt-  
Lacksystems

[42] Die Modifizierung fertiger Lacksysteme mit NCF-Partikeln erfolgt nach einem Aspekt der Erfindung auf indirektem Wege, indem die Nano-Partikel zunächst in einem möglichst polaren und gering viskosen Lösungsmittel, welches bereits Bestandteil des Lackes ist, vordispersiert werden. Diese Vor-disperseate werden anschließend zur Modifizierung von Lack-Systemen eingesetzt.

[43] Zur Modifizierung des 2K-PUR Mattlackes wird beispielsweise ein n-Butylacetat als Vordispergat eingesetzt, in dem 10 % monokristalline NCF-Partikel und 2 % des Dispergierhilfsmittels Disperbyk-2150 (Lösung eines Block-Copolymers mit basischen pigmentaffinen Gruppen) enthalten sind. Die Dispergierung der monokristallinen Partikel erfolgt zunächst in einem Ultraschallbad (2 x 600 W/Per., 35 kHz) und anschließend mit einer Ultraschall-Durchflussapparatur (HF Ausgangsleistung 200 W, 20 kHz). Zur Entfernung etwaiger Verunreinigungen wird ein Sieb mit einer Maschenweite von 65 µm eingesetzt.

[44] 500 g des 2K-PUR Lackes (Komponente 1) werden zunächst in einem Becherglas vorgelegt und nacheinander mit 100 g Sub-µm-Glasflakes (Glasplättchen aus Borsilikatglas, mittlere Größe 15 µm) und 15 g nano-partikuläres Aerosil® R972 (hydrophobiertes, pyrogenes SiO<sub>2</sub>, mittlere Größe der Primärteilchen 16 nm) versetzt. Die Dispergierung der Additive erfolgt im Ultraschallbad – hier: Glasplättchen 30 min und Aerosil® R972 für 60 min. Anschließend werden 5 g des n-Butylacetat-Vordispergates einge führt und erneut im Ultraschallbad für die Dauer von 60 min homogenisiert. Das fertiggestellte Nano-Compound führt zu entsprechend multi-funktionalen Verbesserungen der komplexen mechanischen Kenn- und Leistungsdaten des Matt-Lacksystems.

[45] Die Applikation (Enabling) des modifizierten Lackes erfolgt entsprechend den Hersteller-Angaben, indem die modifizierte Komponente 1 mit der vorgeschriebenen Menge Härter (Komponente 2) versetzt wird.

[46] Getestet wurden u. a. vergleichende Veränderungen der Oberflächentexturen (Mattlacke haben eine so unregelmäßige Feinstruktur der Oberfläche, dass das Licht in alle Richtungen gestreut wird und kaum noch Spiegelwirkung vorhanden ist), der komplexen mechanischen Charakteristika sowie die Ver netzungsdichte des modifizierten und des Referenz-Lacksystems (nicht modifiziert).

[47] Die Bewertung der Oberflächentextur nach maschineller Behandlung mit Stahlwollvlies, mit handelsüblicher Schleif- und Polierpaste erfolgte mikroskopisch bei 100facher Vergrößerung und über die

Bestimmung der Rauhigkeitswerte mittels eines Perthometers M4Pi der Firma Mahr nach DIN EN ISO 4287.

[48] Die ermittelten Rauhigkeitswerte – insbesondere die Mittenrauwerte  $R_a$  – verweisen auf eine wesentliche Verbesserung der Abriebfestigkeit und der Martens-Härte des modifizierten Lackes. Die 5 Textur (Mattigkeit) der Lackoberfläche unterliegt im Vergleich zum Referenz-Lack nach den mechanischen Belastungen keinen bzw. nur unerheblichen Veränderungen. Diese Ergebnisse werden durch die mikroskopischen Auswertungen wiedergegeben.

[49] Figur 11 zeigt deutlich die Verbesserung der Abriebfestigkeit sowie der Oberflächen-Textur der NCF-verbesserten Lack-Systeme im Vergleich; Figur 12 zeigt die Erhöhung der Martens-Härtewerte und 10 die Verbesserung der Scheuerbeständigkeit.

## Beispiel 4

Herstellung und Verwendung von mit Nano-Partikeln kombinierten multi-funktionalen NCF-Compounds zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften (Gleiteigenschaften) von Gleitlacksystemen (Trocken-Schmiermittel) am Beispiel eines NCF-modifizierten Acrylat-Lackes auf Wasserbasis

5 [50] Nach einem Aspekt der Erfindung erfolgt die Modifizierung fertiger Lack-Systeme mit NCF-Partikeln auf indirektem Wege, indem die Nano-Partikel in einem möglichst polaren und gering viskosen Lösungsmittel, welches bereits Bestandteil des Lackes ist, vordispersiert werden. Diese Vordispersate werden im weiteren zur Modifizierung von Lacksystemen eingesetzt.

10 [51] Der hier gewählte Acryl-Lack setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Komponente 1 enthält u. a. die Acrylkomponente (Mowilith), welche sehr scherempfindlich ist. Aus diesem Grund wird hier die zweite Komponente modifiziert, deren Bestandteile im wesentlichen zur Viskositätseinstellung (Verdicker) fungieren.

[52] Als Mischungsverhältnis wird Komponente 1 zu 86,4 Teilen und Komponente 2 zu 13,6 Teilen gewählt.

15 [53] Zur Modifizierung der Komponente 2 wird ein wässriges Vordispersat eingesetzt, in dem 5 % monokristalline NCF-Partikel enthalten sind. Die Dispergierung der monokristallinen Partikel erfolgt zunächst in einem Ultraschallbad (2 x 600 W/Per., 35 kHz) und anschließend mit einer Ultraschall-Durchflussapparatur (HF, Ausgangsleistung 200 W, 20 kHz). Zur Entfernung etwaiger Verunreinigungen wird ein Sieb mit einer Maschenweite von 38 µm eingesetzt.

20 [54] 15,3 g der Komponente 2 werden mit 200 g des wässrigen Vordispersates versetzt und zur Viskositätseinstellung 75 % des Wassers durch Temperierung auf 100 °C entfernt. Die modifizierte Komponente 2 wird anschließend zu 85 g der Komponente 1 gerührt. Zur Homogenisierung und Stabilisierung wird der modifizierte Lack für 30 min im Ultraschallbad behandelt, mit 1,8 g Tamol® NN8906 (Naphthalinsulfosäure-Kondensationsprodukt) versetzt und erneut für 30 min im Ultraschallbad dispergiert. Etwaige Verunreinigungen werden mit einem Sieb der Maschenweite von 180 µm entfernt. Der fertig modifizierte Lack enthält 6,5 Gew.-% NCF-Partikel und 1,3 GEW.-% Tamol® NN 8906.

[55] Durch die Modifizierung verbessern sich die Gleitreibungswerte im Vergleich zum nicht-modifizierten Lack um mehr als das Doppelte, wobei die guten Abriebfestigkeiten im Taber-Abraser-Test des Acrylat-Lackes beibehalten werden.

[56] Im Vergleich zu kommerziellen PTFE- und MoS<sub>2</sub>-Gleitlack-Systemen weist der NCF-modifizierte Acrylat-Lack bezüglich der Gleitreibungswerte eine Besserstellung auf, wobei sich die Abriebfestigkeit im Mittel um den Faktor 6 erhöht. Dies ist ein wesentlicher Vorteil, der sich für den Anwender beim Einsatz von Gleitlacken zur Trockenschmierung vor allem in einer erhöhten Langzeit- und  
5 Lebensdauer-Schmierung und wirtschaftlichen Wertsteigerung auswirkt.

[57] Figur 13 zeigt die Besserstellungsmerkmale in der Gegenüberstellung zu derzeit handelsüblichen Gleitlack- und NC-Härtelacken.

#### Beispiel 5

10 Herstellung und Verwendung einer wässrigen Nano-Suspension (Nano-Compound) für das Ultra-Präzisions-Polishing auf der Basis von Poly-NCF am Beispiel des Korngrößen-Bereiches 0 bis 0,5 µm für hochtechnologische Anwendungen

[58] Nach einem weiteren Aspekt der Erfindung wird zur Herstellung einer Nano-Suspension als Vorstufe eine ca. zweiprozentige, pH-neutrale Basis-Suspension eingesetzt, welche für den speziellen Anwendungsfall auf ca. 1,5 % verdünnt und mit verdünnter Natronlauge auf einen pH-Wert von etwa 8 eingestellt wird.  
15

[59] Die Basis-Suspension setzt sich aus dem Poly-NCF-System mit Korngrößen zwischen 0 und 0,5 µm, destilliertem Wasser sowie den Stabilisatoren, dem Konsistenzregler Polyvinylpyrrolidon (PVP bzw. Polyvidon 25 (LAB)) und nano-partikulärem Aerosil® Å300 (pyrogenes SiO<sub>2</sub>, mittlere Größe der Primärteilchen 7 nm) zusammen.  
20

[60] Zur Herstellung der Suspension werden 100 g der Poly-NCF-Partikel portionsweise in 5 kg Wasser eingetragen und zunächst für die Dauer von 3 h in einem Ultraschallbad (2 x 600 W/Per., 35 kHz) dispergiert. Zur weiteren Dispergierung wird das Dispergat anschließend für 45 min mit einer Ultraschall-Durchflussapparatur (HF, Ausgangsleistung 1000 W, 40 kHz) behandelt. Die Abtrennung etwaiger Verunreinigungen erfolgt mit einem Sieb der Maschenweite von 38 µm.  
25

[61] Eine Stabilisierung erfolgt durch Zugabe von 250 g Aerosil® Å300 und 10 g einer fünfprozentigen, wässrigen PVP-Lösung. Anschließend wird der Ansatz erneut für 45 min mit der Ultraschall-Durchflussapparatur dispergiert.

[62] Die Herstellung der speziellen pH 8-Suspension – angesetzt werden ca. 4,8 kg – erfolgt durch Verdünnung von 3,6 kg der Basis-Suspension mit 1,2 kg destilliertem Wasser (im Verhältnis 3:1, w:w) und anschließender Homogenisierung im Ultraschallbad für 15 min. Der pH-Wert der Suspension wird mit einer 1,5 %igen Natronlauge auf pH 8 ± 0,2 eingestellt. Ein Richtwert von ca. 9 ± 2 ml Natronlauge pro kg der Suspension hat sich als nützlich herausgestellt.

[63] Es ergibt sich eine Zusammensetzung des Nano-Compound in Gewichtsanteilen in etwa wie folgt:

|                          |                 |
|--------------------------|-----------------|
| Poly-NCF (0 bis 0,5 µm): | 1,4 %           |
| destilliertes Wasser:    | 95 %            |
| Aerosil® A300:           | 3,6 %           |
| Polyvidon:               | 0,007 %         |
| NaOH (s):                | 0,012 ± 0,004 % |

[64] Hierfür wurden hervorragende Eigenschaften ermittelt. Beispielhafte erzielte Test-Parameter und Leistungs-Charakteristika werden nachfolgend angegeben. Einsatzgebiet war hierbei die ultrapräzise Endpolitur von planen Spezial-Stepper-Optiken aus CaF<sub>2</sub>.

[65] Die Testversuche waren wie folgt aufgebaut:

[66] Versuchsvoraussetzung: Ein rundes CaF<sub>2</sub>-Teil, bei dem ein kleiner Bereich mit Schutzlack abgedeckt wird, um so den Zustand vor dem Ätz- bzw. Löseangriff des Poliermittels zu konservieren.

[67] Versuchsablauf: Die zuvor angegebene Spezialoptik wurde nach einem Standardverfahren (vgl. Figur 14: „Standardversuch zur Bewertung der Poliermittel“) zur Hälfte mit einem rotierenden Werkzeug, belegt mit einem weichen Poliertuch, bearbeitet, um Konstantabtrag zu erreichen. Die Bearbeitung erfolgte in senkrechten Mäanderbahnen, beginnend vom linken Rand.

[68] Ca. ein halber Liter der Suspension wurde im Umlauf hinzu gegeben. Bearbeitungszeiten lagen zwischen 30 Minuten und 5 Stunden.

[69] In gleichem beschriebenen Ablauf wurden Versuche mit Wettbewerbs-Standard-Produkten als Vergleichsbasis durchgeführt.

[70] Folgende Ergebnisse wurden erreicht: Der mittlere Abtrag mit der neuen Suspension lag bei etwa 800 nm, zum Vergleich lag er bei Standard-D0,25er Suspensionen bei 30 bis 500 nm.

[71] Die erreichte Mikrorauigkeit (auch dargestellt in Figur 15) betrug bei 2,5 mal etwa 1,1 bis 1,2 nm (im Vergleich bei Standard-D0,25 zwischen 1,3 und 1,7 nm), bei 20 mal etwa 0,6 bis 0,7 nm (im Vergleich bei StandardD0,25 etwa 1,1 bis 1,7 nm)

[72] Den Kratzerstatus zeigt Figur 16. Bei der neuen Suspension (gemessen im Dunkelfeldmikroskop bei 200-facher Vergrößerung) gab es abzählbar wenige, an der Grenze der Sichtbarkeit liegende Kratzer. Bei StandardD0,25 gab es deutliche und mehr sichtbare Kratzer (vgl. rechtes Bild)

[73] Im Vergleich mit anderen getesteten Suspensionen auf Diamantbasis der 0,25 µm-Klasse 10 stellt die getestete neue Suspension mit Poly-NCF somit ein Optimum hinsichtlich Abtragsleistung, Mikrorauigkeit, Passeausbildung und Verkratzung der Topographie dar. Auch hat sich gezeigt, dass mit der neuen Suspension eine Trocknungskompensation durch Zugabe von Wasser möglich ist, ohne damit kratzende Agglomerate zu provozieren.

[74] Dadurch ist eine Verwendung der neuen Suspension für die Herstellung von Spezial- 15 Stepperoptiken im Lithographie-Bereich auch unterhalb der von der Industrie angestrebten 157-er Nanotechnologie möglich.

[75] Figur 17 zeigt die zusammengefassten Leistungsergebnisse im Vergleich zu derzeit auf dem Markt eingeführten Referenzprodukten von Ultra-Polishing-Systemen.

20

#### Beispiel 6

Herstellung und Verwendung einer wasserlöslichen Poly-NCF-Paste (wasserfrei) für das Ultra-Präzisions-Polishing am Beispiel des Korngrößen-Bereiches 0,5 bis 1,0 µm für hochtechnologische Anwendungen

[76] Bei dem Verfahren nach einem weiteren Aspekt der Erfindung wird zur Herstellung einer wasserfreien Polierpaste – bestehend aus Poly-NCF-Poliersystem, Bindemittel und Konsistenzregler – 25 das hier beispielhaft verwendete Polierkorn von 0,5 bis 1 µm zunächst in destilliertem Wasser vordispersiert.

[77] Zum Vordisperserat wird anschließend als Konsistenzregler nano-partikuläres Aerosil® A300 (pyrogenes SiO<sub>2</sub>, mittlere Größe der Primärteilchen 7 nm, Quelle) hinzugegeben und dispersiert, ein Binde-

mittel – hier Polyethylenglycol mit Molekular-Kettenlänge PEG 400 – eingerührt und das destillierte Wasser quantitativ entfernt.

[78] Zur Herstellung des Vordispersates werden 40 g des NCF-Poliersystems portionsweise in 2 kg Wasser eingerührt und zunächst für die Dauer von 2 h in einem Ultraschalbad (2 x 600 W/Per., 35 kHz)

5 dispergiert. Zur agglomeratfreien Dispergierung wird das Dispersat über weitere 40 min mit einer Ultraschall-Durchflussapparatur (HF, Ausgangsleistung 200 W, 20 kHz) behandelt. Die Abtrennung etwaiger Verunreinigungen erfolgt mit einem Sieb der Maschenweite von 38 µm.

[79] Für die Herstellung von ca. 50 g Polierpaste werden 125 g des Vordispersates in einem Becherglas vorgelegt, Aerosil® A300 eingerührt und solange im Ultraschallbad dispergiert, bis mikroskopisch bei 100-facher Vergrößerung keine Aerosil-Flocken erkennbar sind – hier betrug die erforderliche Zeit 15 min. Anschließend werden 38,75 g Polyethylenglycol eingerührt, und das Wasser durch eine Temperierung auf bis zu 150 °C bis auf Rückstände von weniger als 0,5 % entfernt.

[80] Es ergibt sich in etwa folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozent:

Poly-NCF (0,5 –bis1,0 µm): 5,5 %

Aerosil® A300: 9,5 %

PEG 400: 85,0 %

[81] Zur Ermittlung der Leistungs-Charakteristika wurden Tests im Einsatzgebiet der ultrapräzisen 15 Endpolitur von sphärischen Spezial-Stepper-Optiken aus CaF<sub>2</sub> mit Polierpads, versehen mit Spezialpechbeschichtung, durchgeführt.

[82] Versuchsvoraussetzung: Runde CaF<sub>2</sub>-Teile mit Radius 117 bisphärisch, erhaben (Ober- und Unterpolitur) und Radius 208 hohl. Bei der Oberpolitur wurden nicht zu bearbeitende Seiten mit Schutzlack beschichtet.

20 [83] Versuchsablauf: Die zuvor angegebenen Spezialoptiken wurden in automatische Poliergeräte eingespannt. Dann wurden 1 bis 2 g Polierpaste aufgegeben, die Paste wurde zuerst von Hand mit dem später maschinell benutzten Pechpolierpad (Pad) verteilt. Nach der gleichmäßigen Verteilung der Paste wurde das Pad ebenfalls in das Poliergerät eingespannt. Nach einem Standardverfahren (kreisend und seitwärts bewegend, mit geringer Gewichtsauflage von 0,5 bis 1 kg) wurde anschließend die Spezialop-

tik ganzflächig bearbeitet. In identischem Ablauf wurden Versuche mit Wettbewerbs-Standard-Produkten als Vergleichsbasis durchgeführt.

[84] Im Ergebnis wurde mit der neuen Paste ein mittlerer Abtrag von etwa 950 nm erreicht, im Vergleich zu 400 bis 600 nm bei Standard-Pasten. Die erreichte Mikrorauigkeiten betragen bei 2,5 mal etwa 5 0,1 bis 0,12 nm. Dies ist in Figur 18 wiedergegeben. Im Vergleich hierzu erreichte die Standard-Paste etwa 0,2 bis 0,6 nm, was Figur 19 verdeutlicht. Bei 20 mal wurden mit der hier vorgeschlagenen Paste etwa 0,4 bis 0,6 nm erreicht. Die Standard-Paste lieferte etwa 0,9 bis 1,5 nm.

[85] Der Kratzerstatus lieferte bei der neuen Paste nach Messung im Dunkelfeldmikroskop bei 200-facher Vergrößerung praktisch keine bzw. an der Grenze der Sichtbarkeit liegende Kratzer (vgl. hierzu 10 Figur 18). Bei der Standard-Paste waren deutliche Kratzer sichtbar. Dies ist in Figur 19 wiedergegeben.

[86] Im Vergleich mit anderen getesteten Pasten auf Diamantbasis der 0,5  $\mu$ m-Klasse stellt die getestete neue Paste mit Poly-NCF somit ein bislang nicht erreichtes und nicht bekanntes Optimum hinsichtlich Abtragsleistung, Mikrorauigkeit, Passeausbildung und Verkratzung der Topographie dar. Auch hat sich gezeigt, dass mit dieser neuen Paste eine Trocknungskompensation durch Zugabe von Wasser 15 möglich ist, ohne damit kratzende Agglomerate zu provozieren.

[87] Dadurch ist eine Verwendung dieser Paste ebenfalls für die Herstellung von Spezial-Stepperoptiken im Bereich Lithographie auch unterhalb der von der Industrie angestrebten 157-er Nanotechnologie möglich. Figur 20 zeigt entsprechend zusammengefasste Vergleichsergebnisse.

[88] In Figur 21 sind weitere Leistungsergebnisse mit Poly-NCF-Compounds bei der Oberflächenbearbeitung hochtechnologischer Materialien und Elemente, vorrangig der Hochleistungselektronik 20 und -optik dargestellt.

## Patentansprüche:

1. Nano-partikuläre Kohlenstoffstruktur (NCF) mit Kohlenstoff in hexagonaler und/oder kubischer Modifikation sowie mit Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und unverbrennbarer Beimengungen, welche nanopartikuläre, fullere Formationen aufweisen und stabilisiert sind.
2. NCF nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** eine Zusammensetzung seiner Elemente in Massenprozent wie folgt: Kohlenstoff 86,0 bis 98,0 %, Sauerstoff 1,0 bis 6,0 %, Wasserstoff 0,5 bis 1,0 %, Stickstoff 0,5 bis 2,0 % und unverbrennbarer Beimengungen 0 bis 2,0 %.
3. NCF nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Materialteilchen und Cluster ogivale Formen aufweisen, auf deren innerer und äußerer Oberfläche sich offene Poren lokalisieren.
4. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** offene Poren Abmaße von 12 bis 100 Å nach BET aufweisen.
5. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Volumenadsorption von mindestens 300 J/g, bevorzugt von mindestens 500 J/g, und bis 700 J/g.
6. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** einen Brechungsindex (refraction index) von über 2,55.
7. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Absorptionsgrenze des Materials im UV-Bereich von 220 bis über 300 nm sowie im nahen Infrarot-Bereich von mehr als etwa 2810 cm<sup>-1</sup>.
8. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Pulver mit dunkelgrauer Farbe vorliegt.
9. NCF nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sein spezifisches Gewicht im unverdichteten Zustand zwischen etwa 2,3 und 3,0 g/cm<sup>3</sup> liegt.
10. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es bei einer Röntgenphasenanalyse nur einen einzigen Phasen-Peak liefert, nämlich den der kubischen Modifikation des Kohlenstoffs (Diamant).
11. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Formierung aus Zentral-Kristallen der kubischen Gitterphase von einer Käfighülle aus Kohlenstoffen umgeben ist, wobei die Käfighülle aus einer regelmäßigen Anordnung von Fünfecken und Sechsecken besteht.
12. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Monokristalle farblos erscheinen.

13. NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *gekennzeichnet durch* optische Isotropie.
14. Fullerene-Shell („onion-like carbon“), bei welcher etwa 1800 bis 2000 Kohlenstoffatome containerartig einen Nano-Kern mit kubischer Kristallstruktur und etwa 900 bis 1000 Oberflächenatomen umfassen, bevorzugt NCF nach einem der vorhergehenden Ansprüche aufweisend.
15. Verfahren zum Herstellen von Fullerene-Shells, *dadurch gekennzeichnet, dass* NCF nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Vakuum oder in Inertgasatmosphäre, beispielsweise in Argon-Atmosphäre, thermisch behandelt wird.
16. Verfahren zum Herstellen von NCF, insbesondere von NCF nach einem der Ansprüche 1 bis 13, *dadurch gekennzeichnet, dass* die Ausgangsstoffe Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und unverbrennbare Beimengungen von einem organischen Energieträger mit negativer Sauerstoffbilanz in einem geschlossenen Volumen in Inertgas-Atmosphäre unter einem atomaren Wasserstoffplasma umgesetzt werden und das Reaktionsprodukt anschließend abgekühlt und stabilisiert wird.
17. Verfahren zum Herstellen von NCF mit vorwiegend quasi-monokristalliner Morphologie, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, *dadurch gekennzeichnet, dass* eine Stoffkombination von organischen Energieträgern, vorrangig Gemische von  $C_7H_5N_3O_6$  (Sauerstoffwert: -73,9 %) und Cyclotrimethylentrinitramin (Sauerstoffwert: -21,6 %) mit einer Masse von 15 kg in einer Enklaven-Kammer mit einem freien Raumvolumen von 100 m<sup>3</sup> mit negativer Sauerstoff-Bilanz zur chemischen Umsetzung gebracht wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, *dadurch gekennzeichnet, dass* eine kurzzeit-physikalische Umbildung der hexagonalen Kohlenstoff-Kristallgitter-Struktur in die kubische Struktur (Diamantgitter) sowie in die fullere-ne Raumgitter-Struktur (Käfigstruktur mit  $\text{C}_{240}$ ) nach dem Martensen-Mechanismus durch Realisieren ei-ner topologischen Temperatur-Plattform von zwischen 3000 und 4500 °C, durch Umsetzen eines lokalen Druckniveaus von mindestens 4,5 Gpa, durch Formieren dynamischer gegenläufiger Stoßwellen in Bereichen von mehr als 100000 atm sowie durch eine Begrenzung der kurzzeit-physikalischen Reaktionszeit der chemi-schen Umsetzung auf weniger als  $7,5 \times 10^{-6}$  s erfolgt.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, *dadurch gekennzeichnet, dass* für den Zeitraum des chemischen Reak-tionsverlaufs ein atomares Wasserstoff-Plasma formiert wird, um eine Regraphitisierung der erzeugten Fulle-rene-Strukturen zu verhindern.
20. Verfahren zum Herstellen von NCF mit polykristalliner morphologischer Struktur (Poly-NCF, PNCF), insbe-sondere mit NCF nach einem der Ansprüche 1 bis 13, *dadurch gekennzeichnet, dass* nach dem Herstellen des NCF mit vorwiegend quasi-monokristalliner Morphologie dieses mit Hilfe eines CVD-gestützten Sinter-prozesses in einem Vakuumsystem bei Drücken zwischen 8 und 10,5 GPa und Temperaturen von 1000 bis 1500 °C behandelt und anschließend mechanisch zerkleinert werden.

21. Verfahren nach Anspruch 20, *dadurch gekennzeichnet, dass* ein kohlenstoffhaltiges Trägergas, bevorzugt Methan, in das Raumporensystem der NCF-Strukturen diffundiert wird.
22. Verfahren zum Herstellen eines Nano-Partikel-kombinierten NCF-Compounds, *dadurch gekennzeichnet, dass* die Nano-Partikel zunächst in einem polaren und gering viskosen Lösungsmittel vordispersiert werden und zum Herstellen des Compounds die Vordispersate mit einem Fluid kombiniert werden, welches dasselbe Lösungsmittel aufweist.
23. Lacksystem, insbesondere hergestellt nach Anspruch 22, *gekennzeichnet durch* eine Modifizierung mit NCF-Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
24. Verwendung von NCF-Partikeln, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, zum Modifizieren der mechanischen Eigenschaften von Lacken (Coatings), insbesondere von 2k-PUR-Matt-Lacksystemen.
25. Gleitlacksystem (Trocken-Schmiermittel) mit NCF, insbesondere mit NCF nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
26. Verwendung von NCF, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, zum Herstellen eines Nano-Partikel-kombinierten Gleitlacksystems zur Verbesserung der Gleiteigenschaften des Gleitlacksystems.
27. Nano-Suspension (Nano-Compound) auf der Basis von Poly-NCF mit folgender Zusammensetzung (Angaben in Gewichtsprozent): Poly-NCF etwa 1,4 %, destilliertes Wasser etwa 95 %, Aerosil® A300 etwa 3,6 %, Polylridon etwa 0,007 % und NaOH (s) 0,012 % +/- 0,004 %.
28. Verwendung einer wässrigen Nanosuspension auf der Basis von Poly-NCF, insbesondere von Poly-NCF nach Anspruch 27, für das Hochpräzisions-Polishing.
29. Wasserlösliche Poly-NCF-Paste (wasserfrei) mit folgender stoffmäßiger Zusammensetzung (Angaben in Gewichtsprozent): Poly-NCF etwa 5,5 %, Aerosil® A300 etwa 9,5 % und PEG 400 etwa 85,0 %.
30. Verwendung einer wasserlöslichen Poly-NCF-Paste (wasserfrei), insbesondere einer Paste nach Anspruch 29, für das Hochpräzisions-Polishing, bevorzugt für die Endpolitur von sphärischen Spezial-Stepper-Optiken aus CaF<sub>2</sub> mit Polierpads, welche mit einer speziellen Pechbeschichtung versehen sind.

Fig. 1

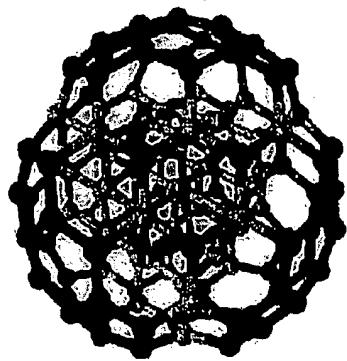


Fig. 2

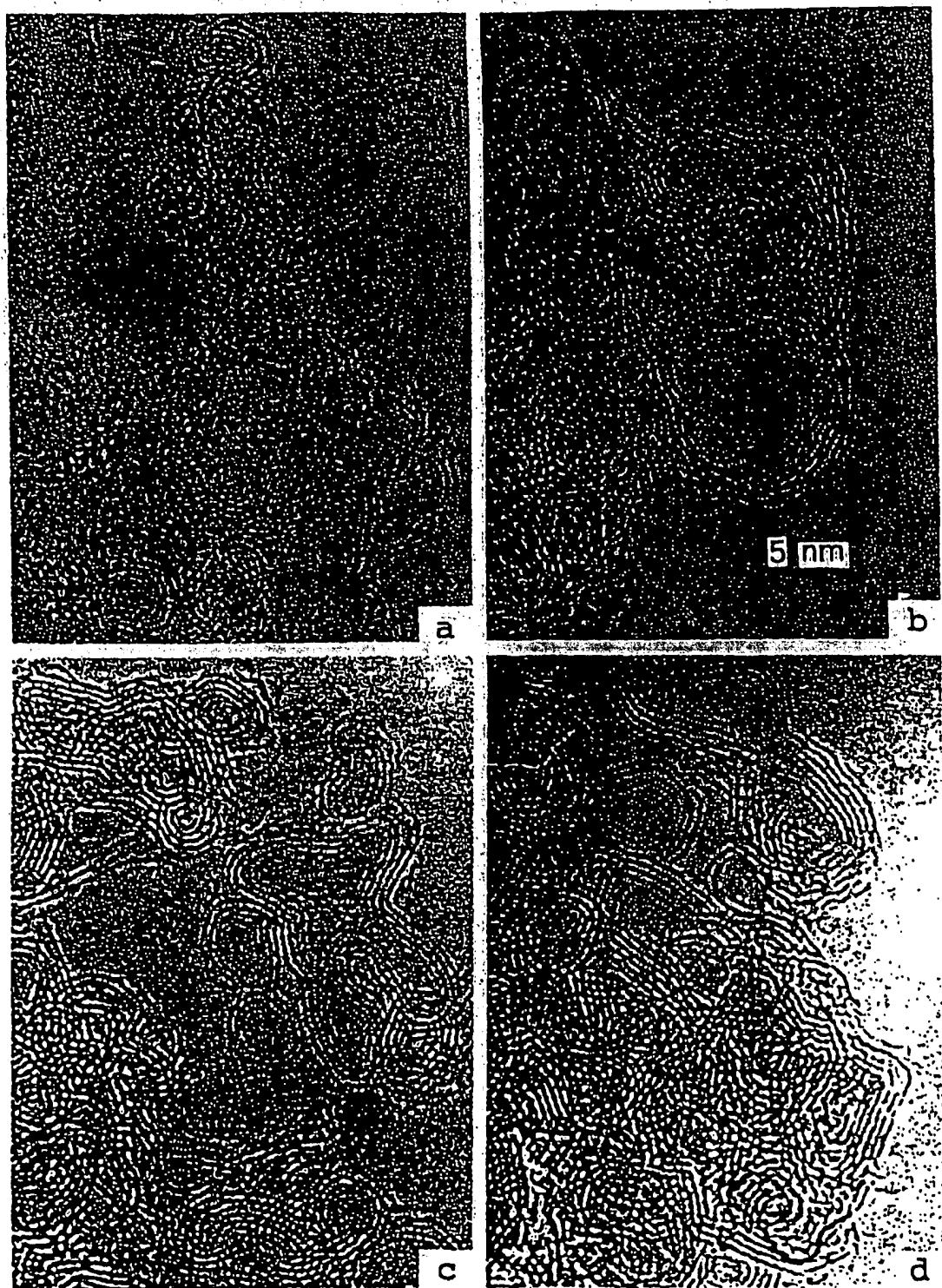


Fig. 3

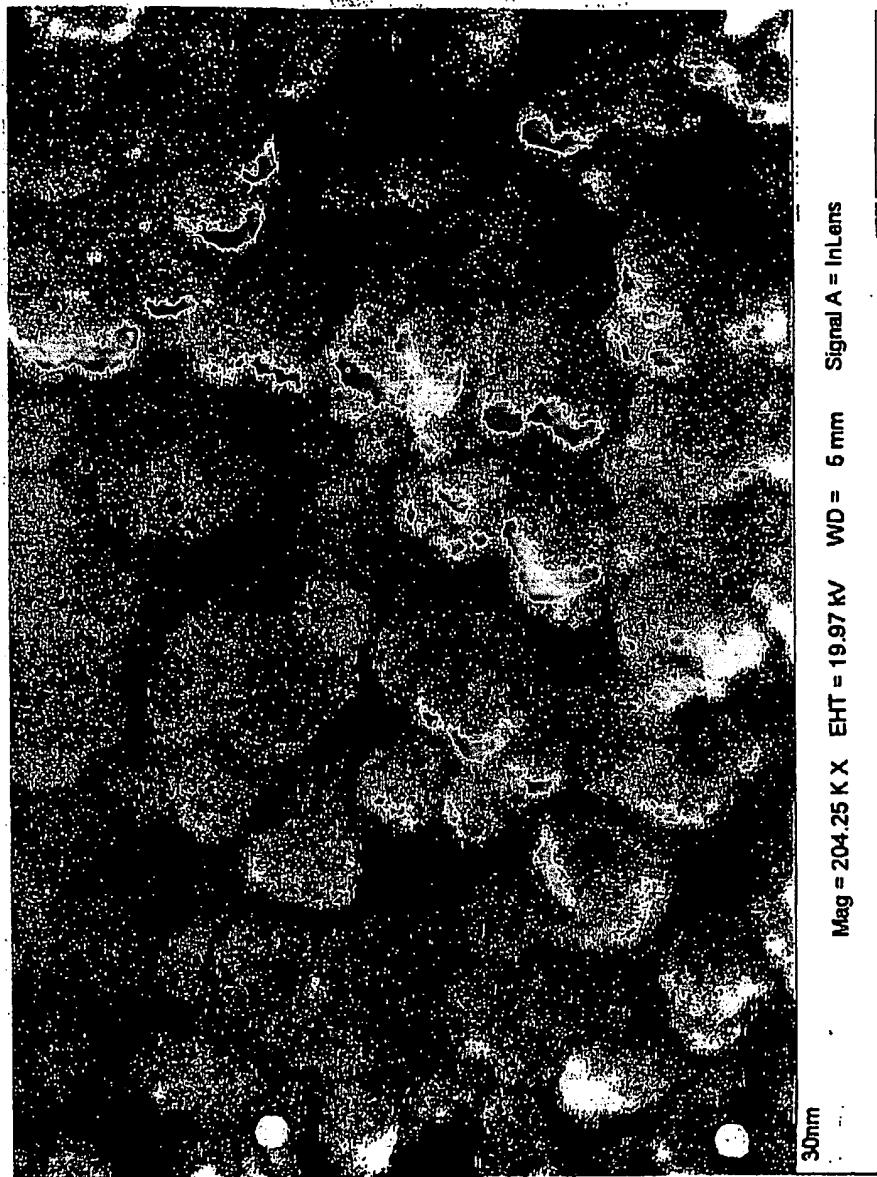


Fig. 4

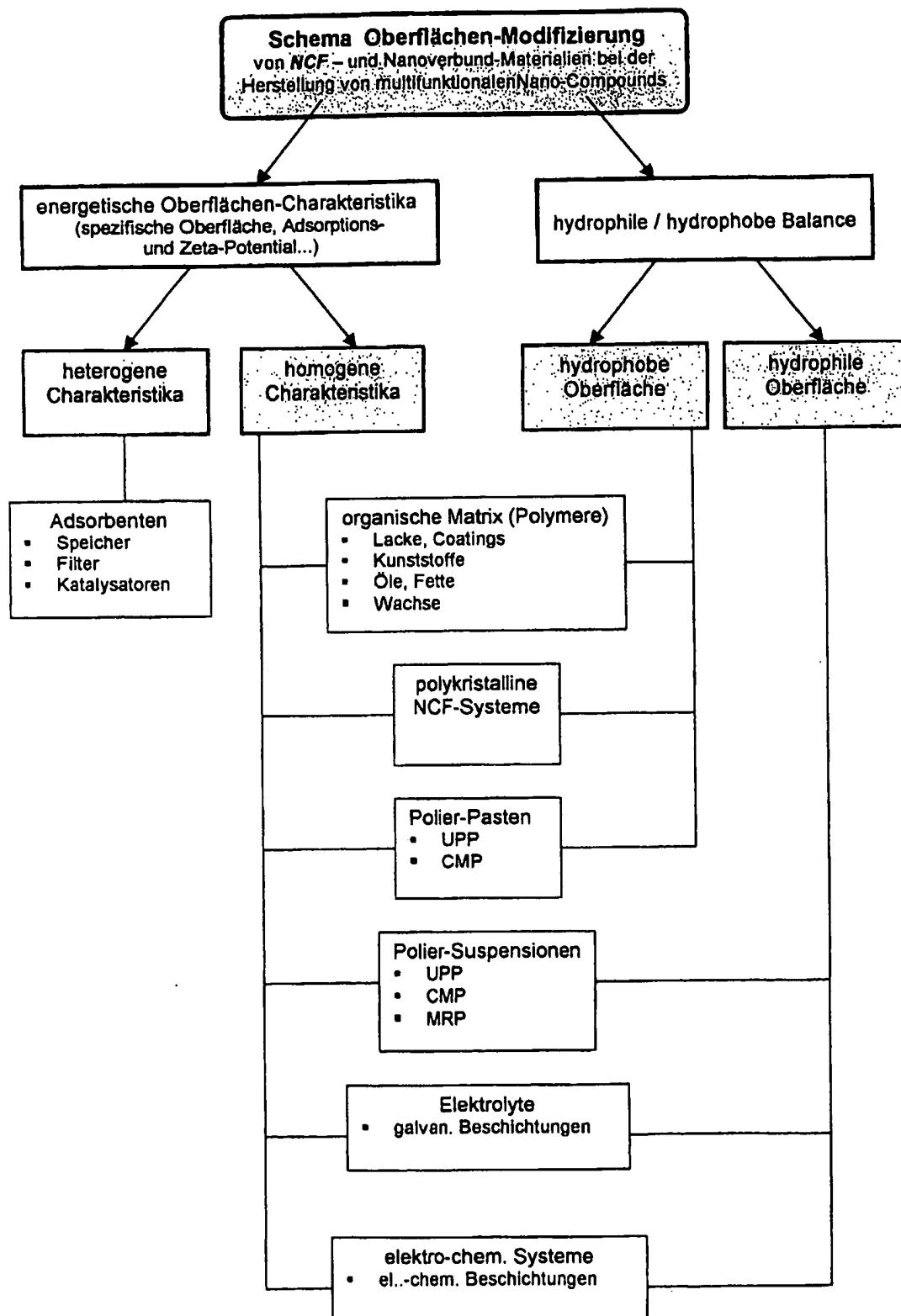


Fig. 5

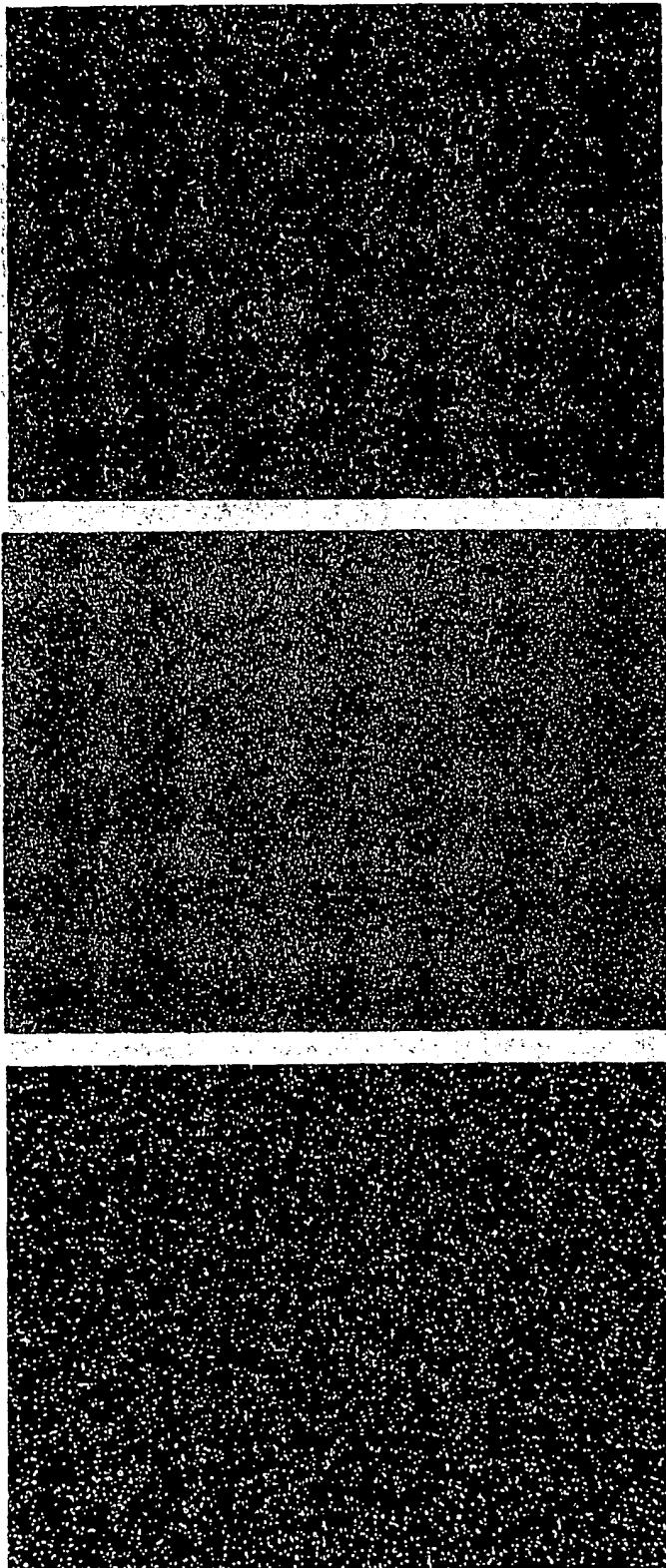


Fig. 6

| Eigenschaften                                      |   |
|--|---|
| Nano-Carbon-Fullerene (NCF)                        |   |
| Morphologie / Modifikation                         | $sp3=100\% [(111)50/37=2 \text{ theta}] // sp2$ |
| Kristallform                                       | Kristallit/sphärisch $>> C_{240}$               |
| Körnungsbereich, norm.                             | 0,005 - >50 $\mu\text{m}$                       |
| Cluster-Festigkeit                                 | 24,8 - 35,9 N                                   |
| Dichte, pykrometrische                             | 3,40 $\text{g} / \text{cm}^3$                   |
| Oberfläche, spezifische                            | 120 - 530 $\text{m}^2 / \text{g}$               |
| Magnetisierbarkeit, mittlere                       | $< 4 \times 10^{-8}$ $\text{m}^3 / \text{kg}$   |
| Scratch hardness (Mohs Scale)                      | 10 M  |
| Anteile, flüchtige                                 | < 3 %   |
| Zeta-Potential                                     | (-)20 - (+)10 mv                                |
| Optische Charakteristika                           |   |
| Refractive index (Hg green 546,1 nm)               | 2,5563  |
| C-line (656,28 nm)                                 | >2,4099   |
| D-line (589,29 nm)                                 | >2,41726  |
| F-line (486,13 nm)                                 | >2,43554  |
| Near cut-off (UV at 226,5 nm)                      | 2,7151  |
| Brewster Winkel (at D-line)                        | 67,53 grad (°)                                  |
| Reflection (normal incidence)                      | 0,17  |
| Optical transparency (225 nm - 2,5 $\mu\text{m}$ ) | > 6,0 $\mu\text{m}$                             |
| Visible region                                     | 400 - 700 nm                                    |
| Produktcharakteristika                             |   |
| Wärmekonduktivität                                 | 1300 - 2100 W / mK                              |
| Thermodiffusivität                                 | 7,0 - 11,0 $\text{cm}^2 / \text{s}$             |
| Ausdehnungskoeffizient, linear                     | $1,1-3,6 \times 10^{-6}$ / K                    |
| Oxidationstemperatur, freie Atmosphäre             | 350 - 420 °C                                    |
| Graphitisierungstemperatur, Vakuum                 | 1100 - 1250 °C                                  |
| Physik-chem. Thermodyn. Charakteristika            |   |
| P / Ps (=0,05/0,7)                                 | >> 3,3 / 0,65 J / $\text{m}^2$ at               |
| V(micropore)                                       | 0,000294 $\text{cm}^3 / \text{g}$               |
| A(micropore)                                       | 24,377 $\text{cm}^2 / \text{g}$                 |
| delta Cs   | 3000 mJ / mole x g                              |
| Vpor/Dpor  | 1,8/30 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} / \text{nm}$  |
| d(P/Ps)  | <735 J / g                                      |
| Vads./d  | 500/1,5 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} / \text{nm}$ |

Fig. 7

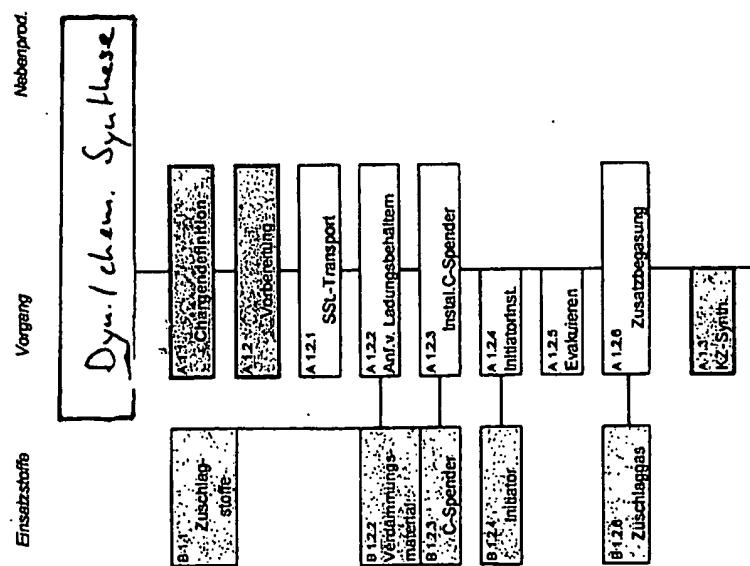


Fig. 8/1

## Produktionstechnologie, beispielhaft

## Technologisches Fluss-Schema

Nano-Carbon-Fullerene  $\hookrightarrow$  NCF



| Objekt               | Zeit [h]   | Personen | AZ [h]     | Objekt  | Spezifizenz            | Bedarf | Betriebsmittel / Hilfsmittel      |     | EP [DM] | Kosten |
|----------------------|------------|----------|------------|---------|------------------------|--------|-----------------------------------|-----|---------|--------|
|                      |            |          |            |         |                        |        | benötigt auf<br>mittl. Durchschn. | ... |         |        |
| A 1.2.1              | 17.0 / 6.0 | 2 bzw. 1 | 17.0 / 6.0 | B 1.1   | Zuschl.st.             | ...    | ...                               | ... | 0.50    |        |
| A 1.2.2 bis<br>A 1.3 | 2.0        | 2        | 2.0        | B 1.2.2 | Diesel /<br>Spesen     | 50     | 50                                | 50  | 20.00   |        |
|                      |            |          |            | B 1.2.3 | Verd.mat.              | ...    | ...                               | 50  | 1.30    |        |
|                      |            |          |            | B 1.2.4 | SSbx150                | 50     | 50                                |     |         |        |
|                      |            |          |            | B 1.2.6 | N <sub>2</sub> (techn) | 5      | 5                                 |     | 31.50   |        |

Fig. 8/2

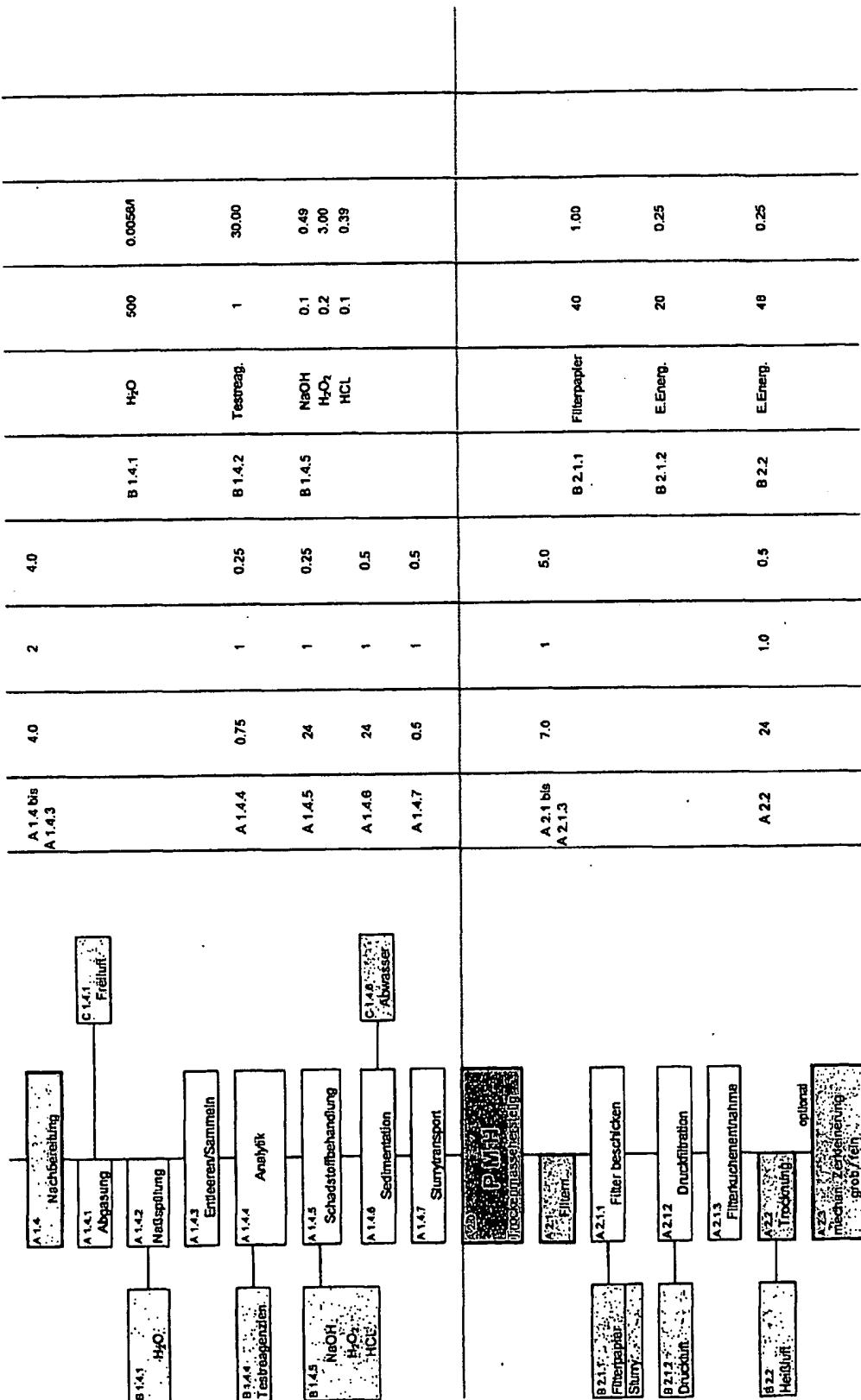


Fig. 8/3

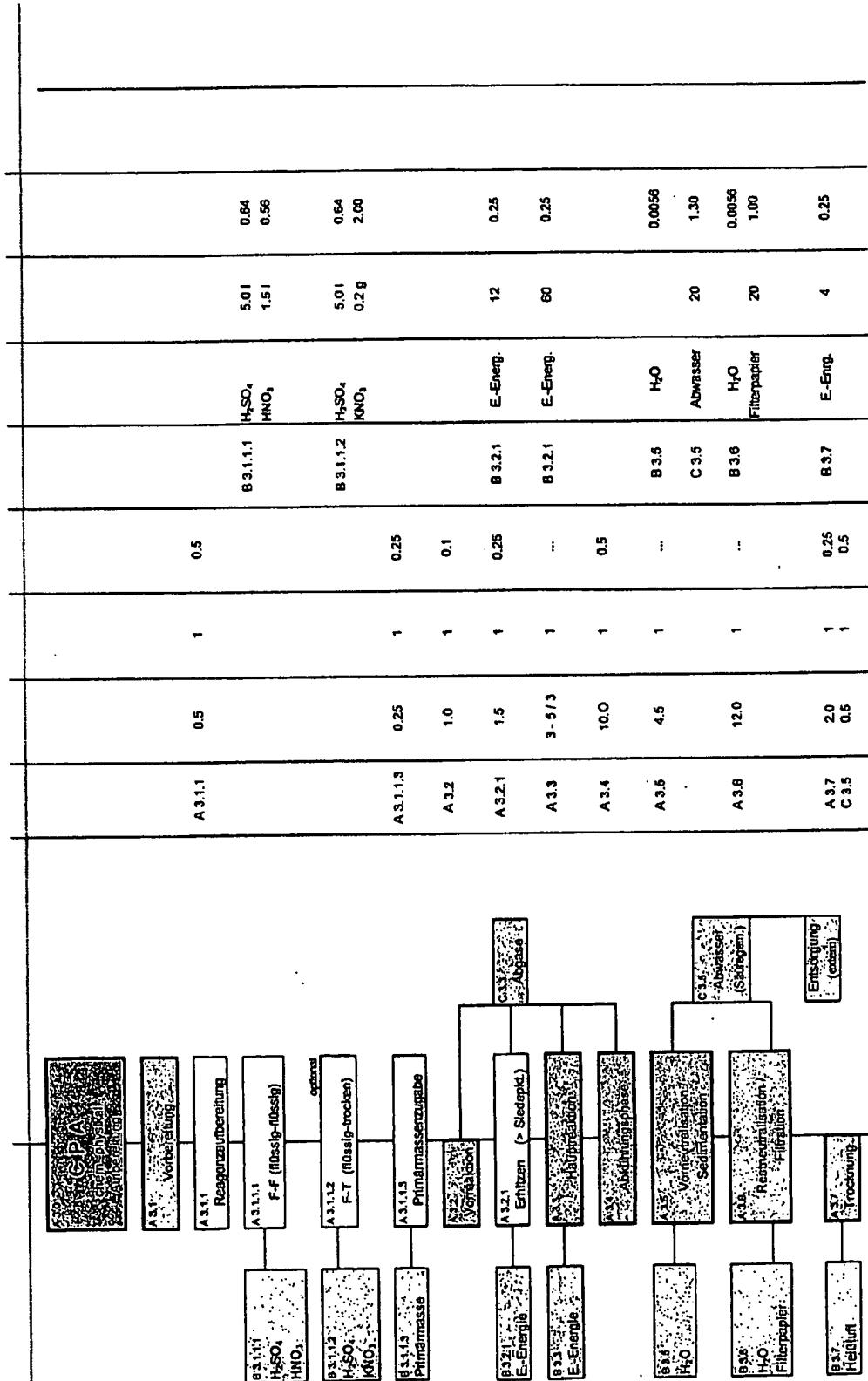


Fig. 8/4

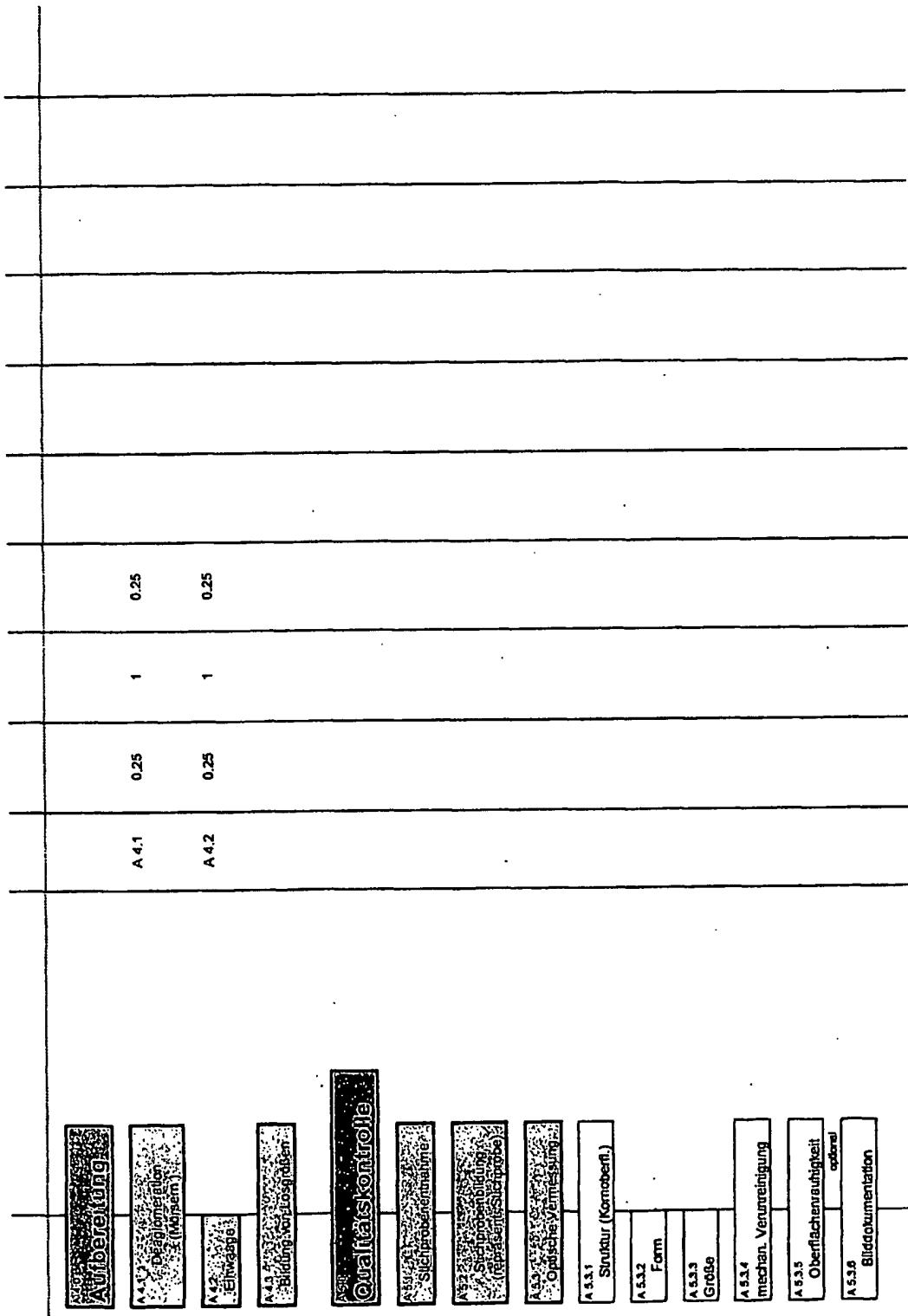


Fig. 8/5

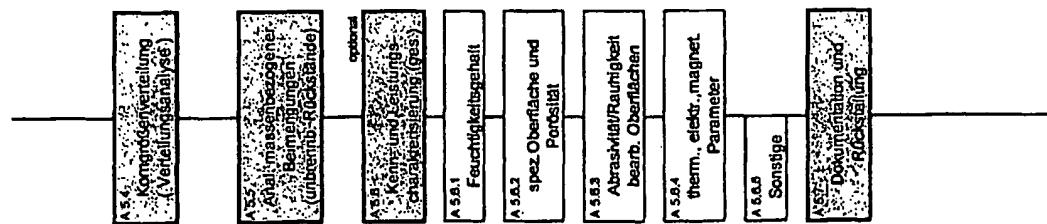
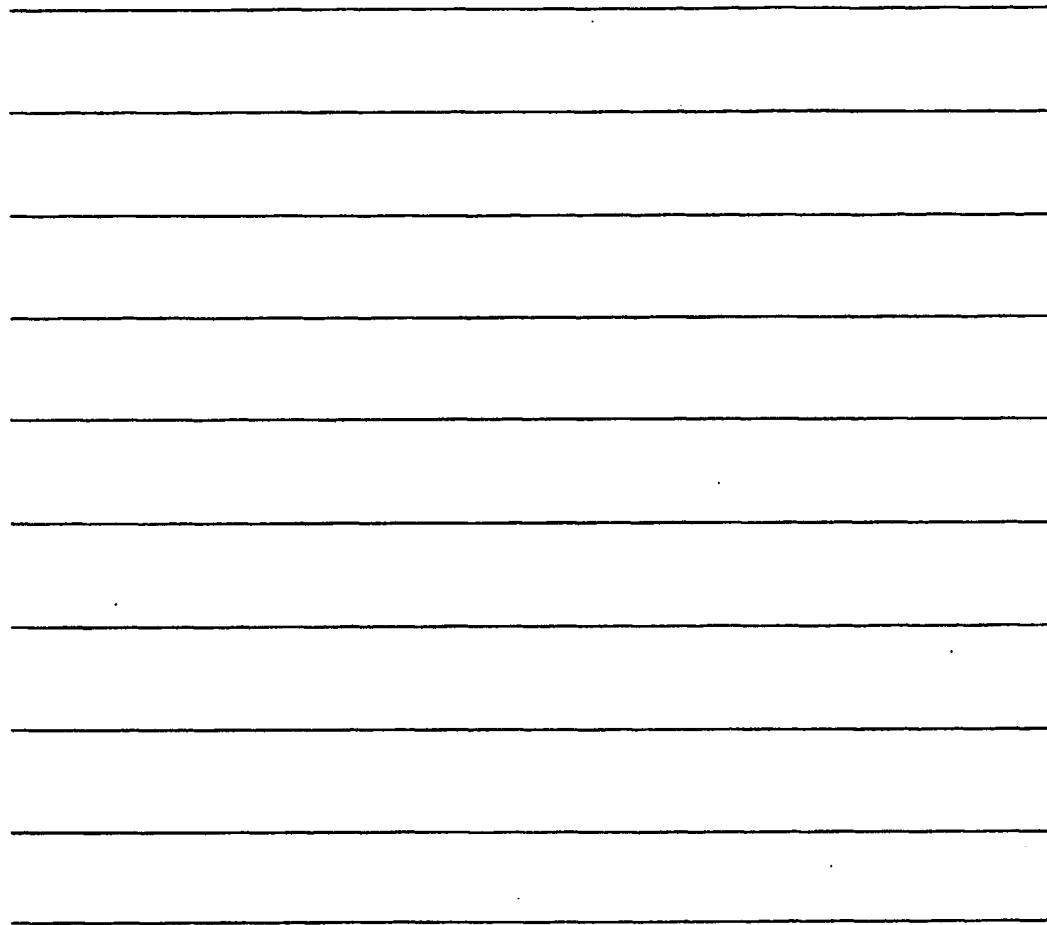


Fig. 8/6

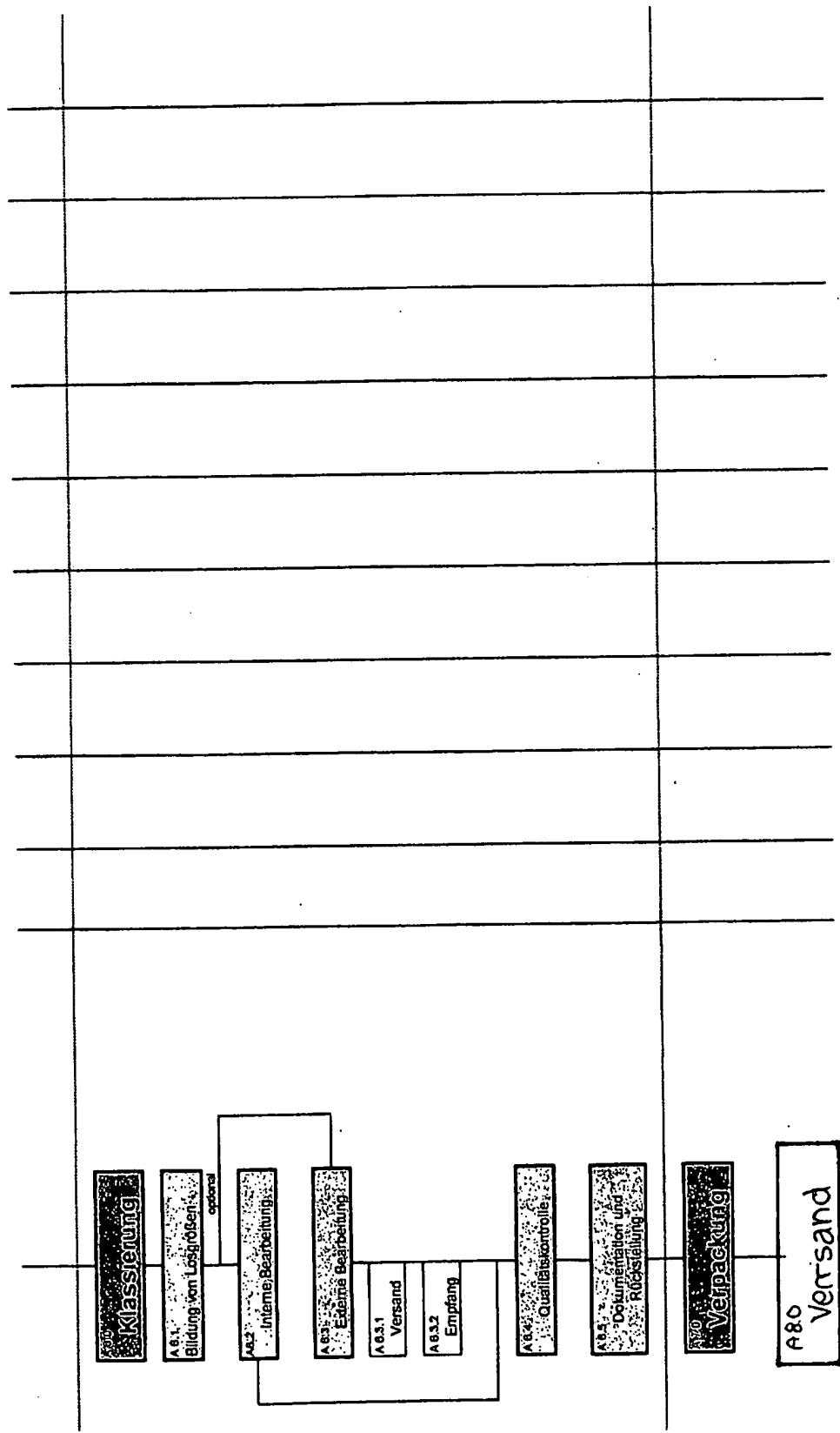


Fig. 9

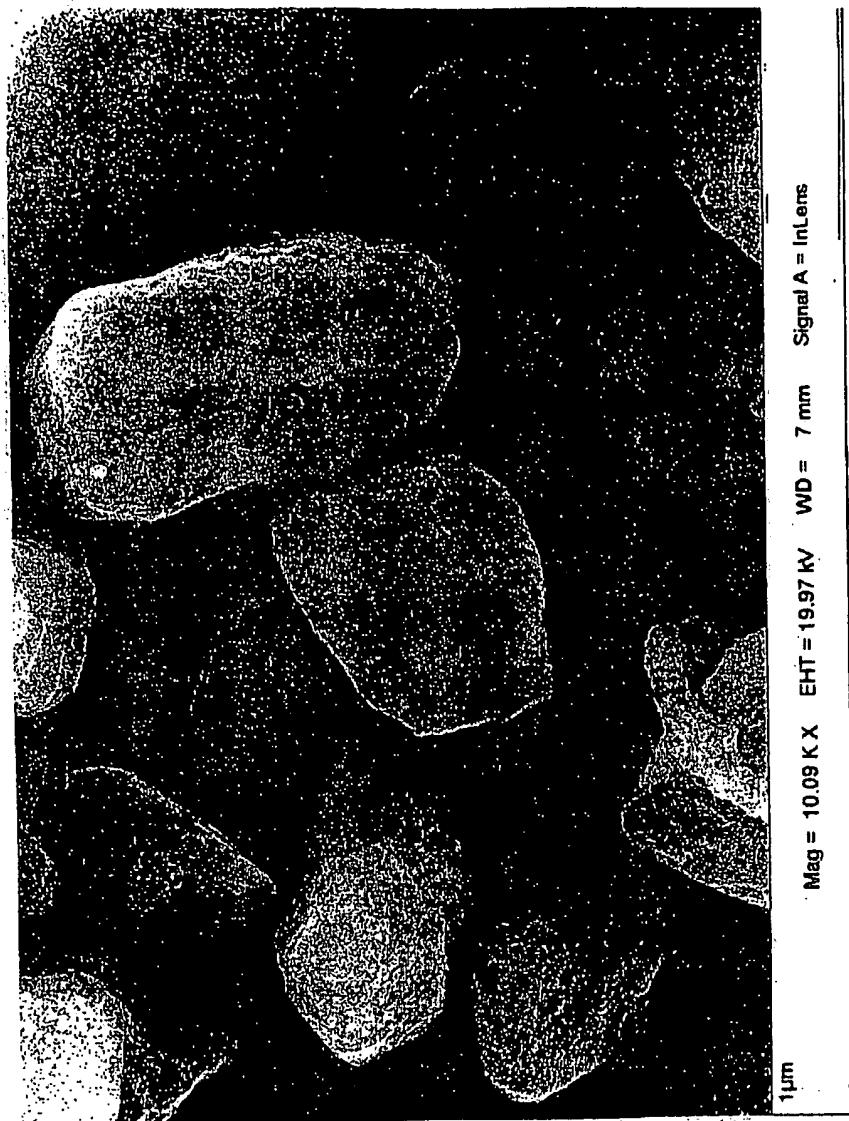


Fig. 10

## Produktions-Technologie Poly-NCF

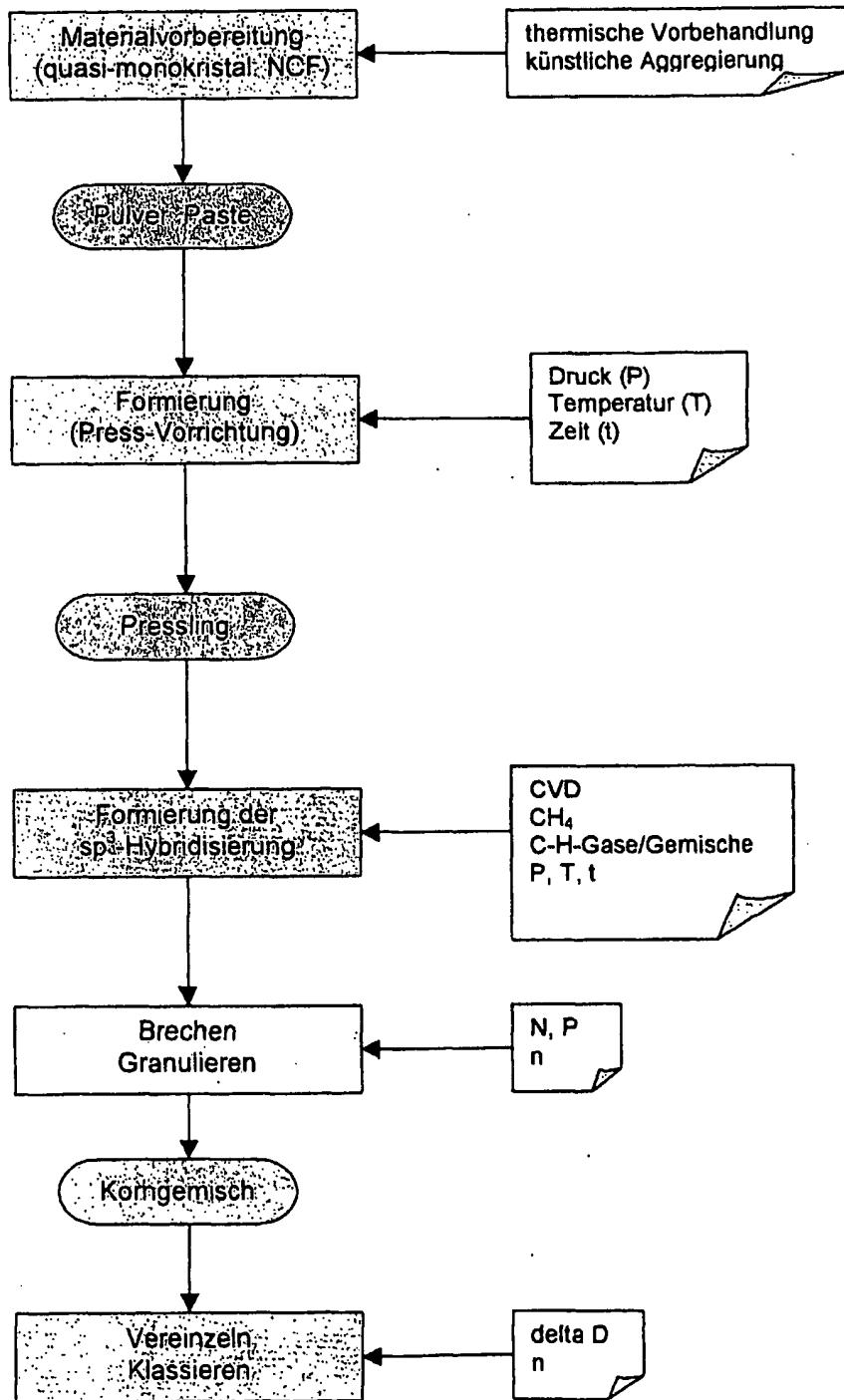
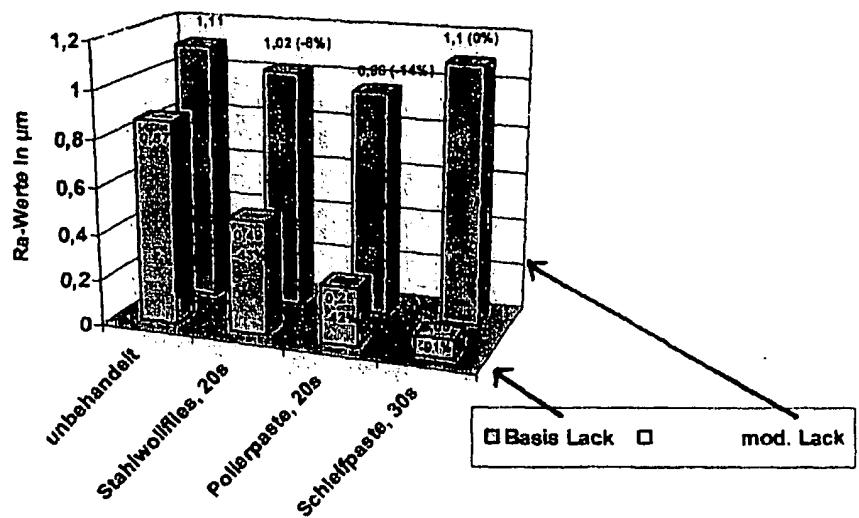
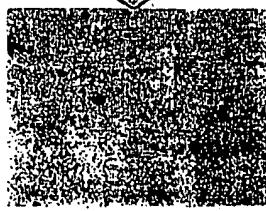
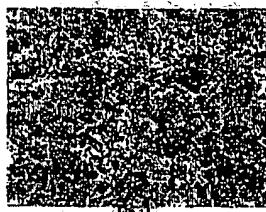


Fig. 11



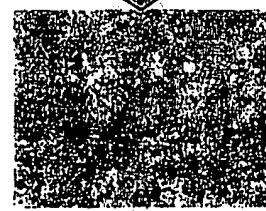
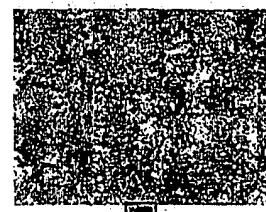
**Abriebfestigkeit (Rauhigkeitsmessungen) NCF- modifizierter 2K-PUR- Mattlacke**

**Basis 2K PUR – Mattlack**



nach 30 sec. Politur

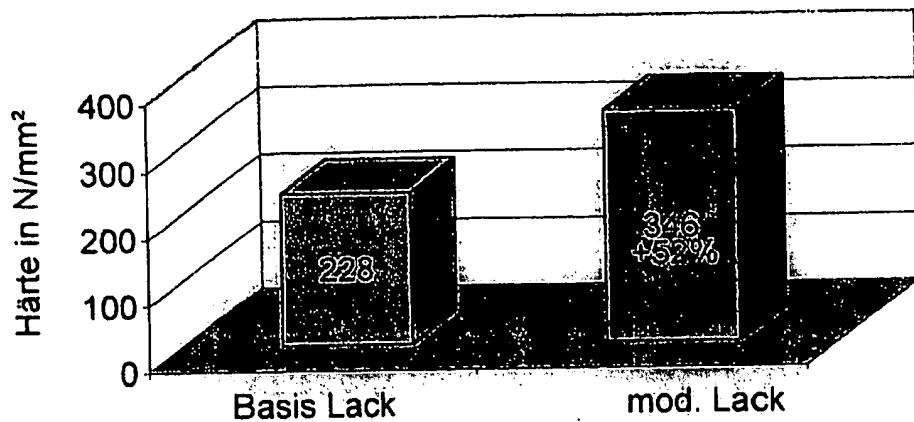
**NCF- mod. PUR – Mattlack**



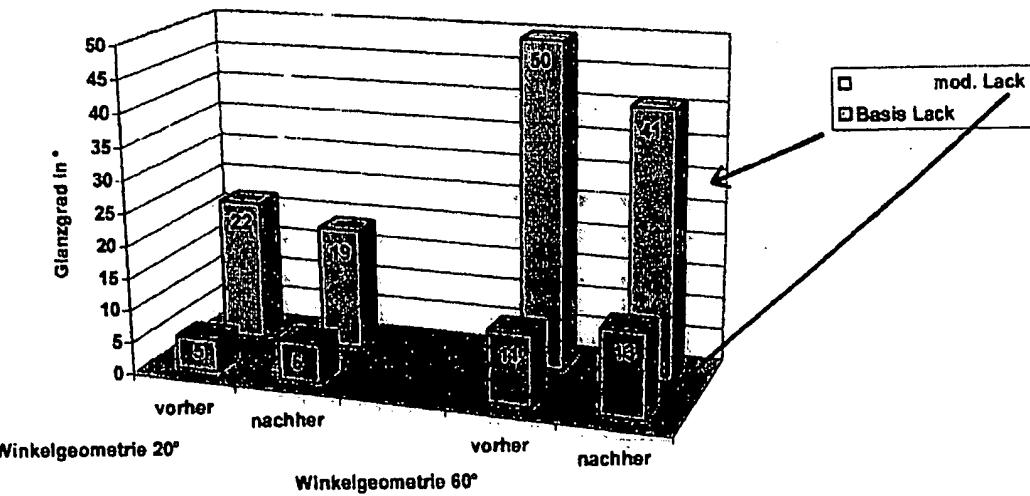
nach 30 sec. Politur

**Aufnahmen der Oberflächenstruktur (Textur) von normalen und modifizierten Mattlacken vor und nach der Politur mit Diamant-Paste**

Fig. 12

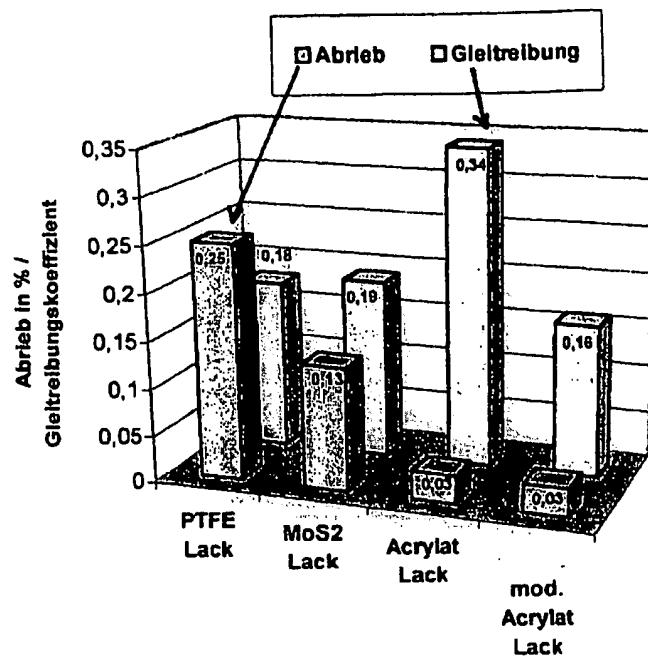


**Vergleich der Martenshärte von Basis - (Referenz)-Mattlack und NCF-modifiziertem Lack**

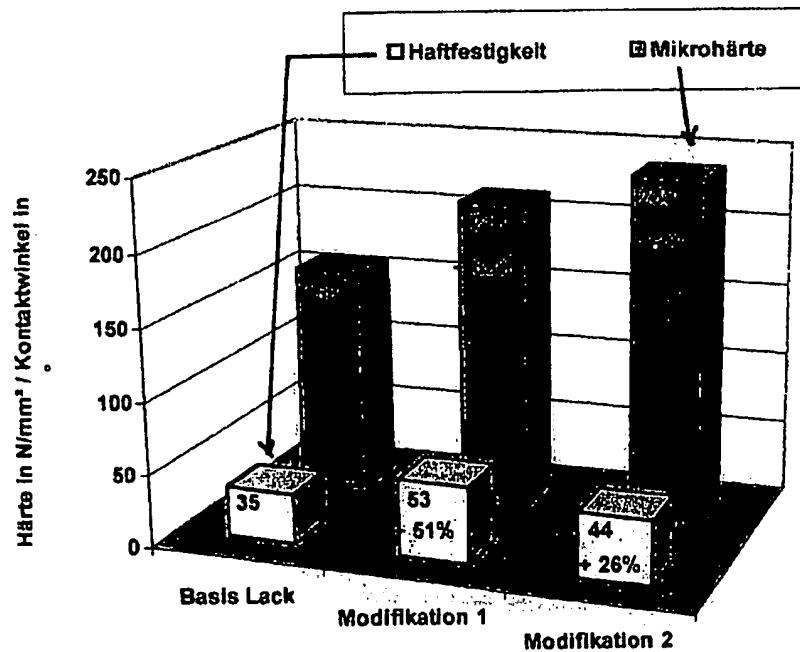


**Scheuerbeständigkeit über Glanzgradbestimmung von Matt-Lacken im Vergleich**

Fig. 13



**Abriebfestigkeit (Taber Abraser Test) und Gleitreibungswerte ausgewählter Lacksysteme**



**Mikrohärte (HV) und Haftfestigkeit (Kontaktwinkel) von NC-Lacken**

Fig. 14

## Standardversuch zur Bewertung der Poliermittel

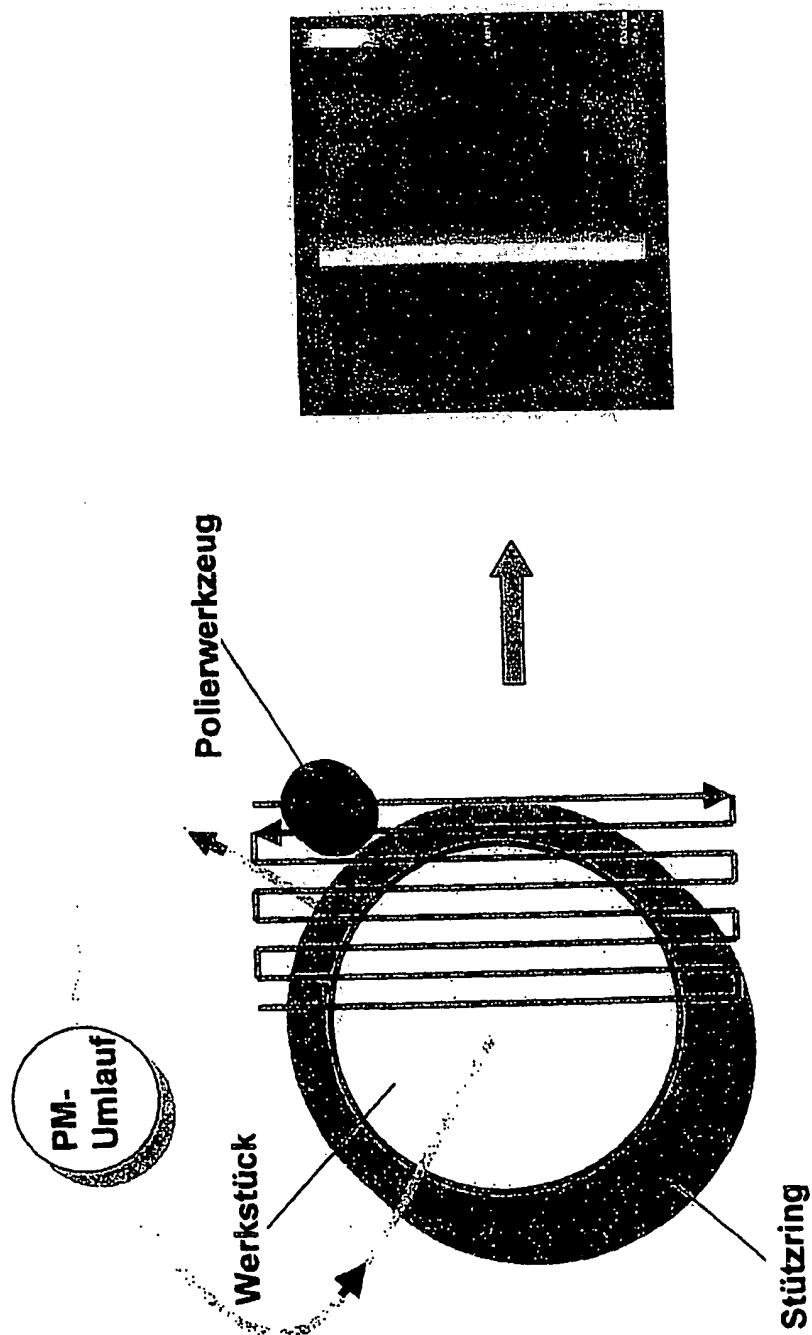
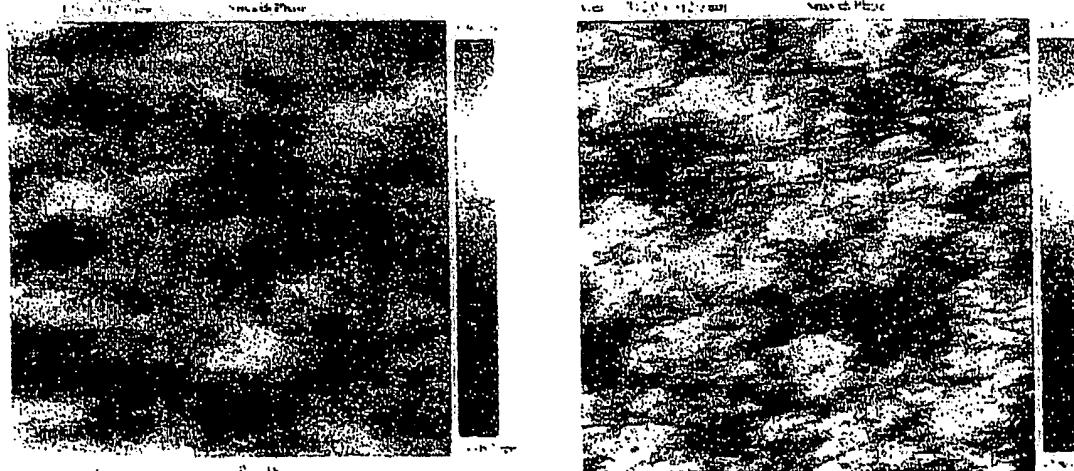


Fig. 15

---

Mikrorauigkeit 2,5x: 1,1- 1,2 nm (zum Vergleich Standard- D0,25: 1,3 -1,7 nm)  
Mikrorauigkeit 20x: 0,6 - 0,7 nm (zum Vergleich Standard- D0,25: 1,1-1,7 nm)



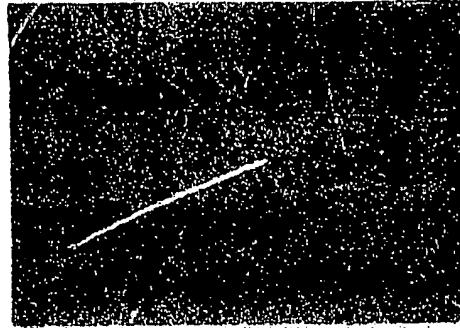
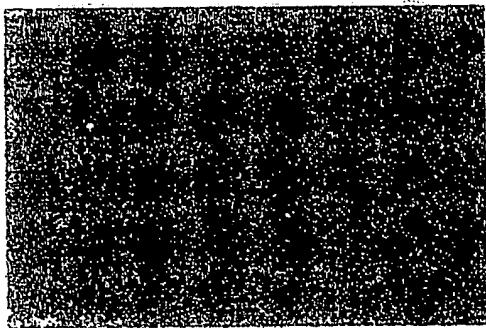


Fig. 17

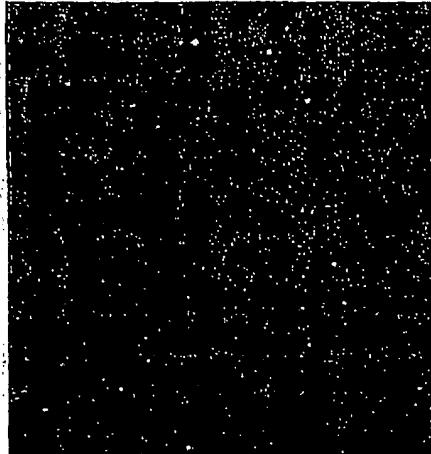
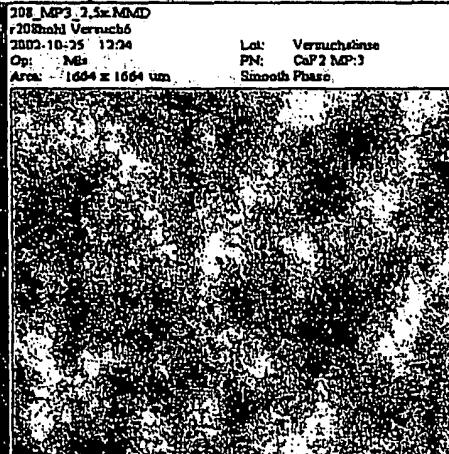
**„Test der Suspension NCF P 0-0,5/8-EM für die CCP-Politur“****Haupttestkriterien:**

- mittlerer Abtrag
- Abtrag am Rand
- zeitliche Konstanz
- Kratzerstatus
- u.a.

| Kriterium             | Bewertung                                    | NCF-System    | Referenz-Systeme |
|-----------------------|--|---------------|------------------|
| Abtrag                | bis zu 100% höher                            | 800 nm        | 300 – 600 nm     |
| Abtragsverhalten      | Anstieg der Abtragsleistung um 10-20%        |               |                  |
| Mikrorauigkeit        | bis zu 100% bessere Qual. (s. Grafik)        | 0,12 - 0,4 nm | 1,1 - 1,7 nm     |
| Kratzer               | deutlich weniger (s. Bild)                   |               |                  |
| Ätz- u. Löseverhalten | generell keines                              |               |                  |
| Verdünnbarkeit        | bis 100% ohne Leistungs- u. Qualitätsverlust |               |                  |
| Eintragsverhalten     | hohes Adsorptionspotential                   |               |                  |
| Stabilität der Susp.  | chemisch stabil über lange Laufzeit (20 h)   |               |                  |

Fig. 18

Pech : Gug 55/64      Polierzeit : 30min laufen lassen und 20 min wetzen

| 1. Sauberkeit  |       | 2. $\mu$ -Rauigkeit   |             |
|--|-------|---|-------------|
|  |       |  |             |
| Bewertung : sehr gut   |       | Bewertung : Oberfläche ist für den Arbeitsaufwand ganz gut gelungen > gut           |             |
| Zu 2. $\mu$ -Rauigkeit in nm :   |       | $\times 2,5$  | $\times 40$ |
| Mitte :  | 0.195 | 0.249   |             |
| Zone :   | 0.199 | 0.257   |             |
| Rand :   | 0.264 | 0.355   |             |

## 3. Abtrag:

4. Bewertung Polierverhalten : Ist zum ersten mal gelaufen wie gewohnt

|            | Passepolitur | Polierverhalten           | Krustenbildung |                    |
|------------|--------------|---------------------------|----------------|--------------------|
| Bewertung: | sehr gut     | gut                       | gut            |                    |
| Bemerkung: |              | laufen und wetzen<br>o.k. |                | Rückseite<br>Passe |

Fig. 19

| Pech : Gugolz55/64  | Polierzeit : 3x2 Std.  |
|---|--|
| <b>1: Sauberkeit</b><br>  | <b>2: Passe</b><br>  |
| Bewertung : Ganz schwache Wischer-<br>ausbildung ; die leicht mit REH zu entf. sind | Bewertung : extrem schwache Reststruktur<br>ermöglicht einen sehr guten Gradienten |

| Zu 2. $\mu$ -Rauhigkeit in nm : | x 2,5 | x 40 nicht gemessen |
|---------------------------------|-------|---------------------|
| Mitte :                         | 0.219 | -0.3                |
| Zone :                          | 0.232 | -0.3                |
| Rand :                          | 0.256 | -0.3                |

3. Abtrag: 1 $\mu$  / Std.

4. Bewertung Polierverhalten :

|            | Passepolitur | Polierverhalten   | Krustenbildung |  |
|------------|--------------|---|----------------|--|
| Bewertung: | gut          | gut   | schwach        |  |
| Bemerkung: |              | schönes gleich-<br>mäßiges ziehen<br>und schnelle weisse<br>Schaumbildung |                |  |

Fig. 20

## Ergebnisse im Überblick

|                    |                   | Radius 117        |                   | Radius 208        |                   |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                    |                   | Struers           | SDS               | Propandiol        | PEG               |
| Passe / Restfehler | PV 0.025 Streifen | PV 0.039 Streifen | PV 0.041 Streifen | PV 0.025 Streifen | PV 0.04 Streifen  |
| erreicht ja / nein | ja                | ja                | ja                | ja                | ja                |
| Sauberkeit         |                   |                   |                   |                   |                   |
| erreicht ja / nein | ja                | ja                | ja                | ja                | ja                |
| Microrauheit       | 2,5x              | 0,21-0,26nm       | Linse läuft nur   | 0,257-0,35nm      | 0,205-0,239nm     |
|                    | 40x               | -0,25-0,35nm      | unter starkem Zug | 0,356-0,424nm     | 0,273-0,302nm     |
| erreicht ja / nein |                   | ja                | zu Gefährlich     | ja                | ja                |
|                    |                   |                   |                   |                   |                   |
| Radius 208<br>hohl |                   |                   |                   |                   |                   |
| Passe / Restfehler |                   | PV 0.037 Streifen | PV 0.048 Streifen | PV 0.051 Streifen | PV 0.037 Streifen |
| erreicht ja / nein | ja                | nein              | nein              | ja                | ja                |
| Sauberkeit         |                   |                   |                   |                   |                   |
| erreicht ja / nein | ja                | nein              | nein              | nein              | ja                |
| Microrauheit       | 2,5x              | ~ 0,2-0,3nm       | 0,414-0,53nm      | 0,625-0,74nm      | 0,195-0,264nm     |
|                    | 40x               | ~0,25-0,35nm      | 0,611-0,678nm     | 0,611-0,678nm     | 0,249-0,355nm     |
| erreicht ja / nein |                   | ja                | nein              | nein              | ja                |

Fig. 21

## Ultra-Präzisions-Polishing (UPP)

## Referenzergebnisse mit Poly-NCF-Compounds

| Material  | R <sub>a</sub> [nm] | R <sub>a</sub> [nm] | Einsatzbereiche   |
|---|---------------------|---------------------|---|
| Gd <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub> O <sub>12</sub><br>(Gadolinium Germanium Granat (GGG))      | 2,5                 | 0,5                 | 10' hohe Härte (6, 5, 7, 5), nicht spaltbar<br>Mikrowellentechnik, Magnetblasenspeicher               |
| SiC<br>(Siliziumcarbid)   | 1,5                 | 0,5                 | 8' hohe Härte (9, 8)<br>Infrarotheizstäbe, Hochtemp Transistoren, Ing.-Keramik                        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(Aluminiumoxid / Saphirkristall o. als<br>Keramikadditiv) | 2,8                 | 0,6                 | hohe Härte (8-9), gute Wärmeleiteigenschaften<br>optische Bauteile, Gleitlager f. Pumpen, Fadenführer |
| LiNbO <sub>3</sub><br>(Lithium-Niobat (Metall))   | 0,7                 | 0,15                | Modular-Kristall für Laser (in Pockels-effect)  |
| ZrO <sub>2</sub><br>(Zirkoniumoxid)   | 0,7                 | 0,13                | hohe Härte (7)<br>Keramik, Schleifmittel, Röntgenkontrastmittel, Schneidmesser                        |
| Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub><br>(Yttrium Aluminium Granat (YAG))          | 5,0                 | 0,9                 | Lasermaterial   |
| Si<br>(Silizium-Einkristall)  | 7                   | 2                   | 6' Halbleiterbereich, Wafer   |
| MgF <sub>2</sub><br>(Magnesiumfluorid)  |                     |                     | 0,5' hochbrechende Gläser   |
| Nd:YAG<br>(Neodym)  |                     |                     | 0,2' Laserstäbe, Kristall zur Lasererzeugung  |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**